

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR
PAR

Renaud de BOISSET de TORSIAC

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUPURE DE QUELQUES ETHERS-OXYDES
PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Mars 1962, devant la Commission d'examen

Président : M. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. DAUPHIN	} examinateurs
M. FELKIN	
M. PARIAUD	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Renaud de BOISSET de TORSIAC

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUPURE DE QUELQUES ETHERS-OXYDES
PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Mars 1962, devant la Commission d'examen

Président : M. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. DAUPHIN

M. FELKIN

M. PARIAUD

} examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND



Rendu de Boisset de Tournai

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COURBE DE QUELQUES ÉTHERS-OXYDES
PAR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 2 Mars 1932 devant la Commission d'examen

Président - M. REICHERT

Membres du Jury :

M. BASTIN

M. FIEB

M. TARDU

examinateur

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Doyen M. REMY

Doyens honoraires MM. DUBOIS
HOVASSE
DELANGE

Assesseurs MM. DUBOIS
ROQUES

Professeurs

MM. DUBOIS	T	Physique
HOVASSE	T	Zoologie Générale et Appliquée
CHAZE	T	Botanique Pure et Appliquée
RAMBAUD	T	Chimie
REMY	T	Chimie Industrielle
BLANC	T	Mécanique Rationnelle
ROQUES	T	Géologie, Minéralogie
LAPADU-HARGUES	T TP	Minéralogie
TRUFFAULT	T TP	Chimie
LUTZ	T TP	Zoologie
RAOULT	T	Physique
SAMUEL	T	Calcul Différentiel et Intégral
CHAMPAGNAT	T	Physiologie Végétale
DUPLESSIS-KERGOMARD	T TP	Chimie P.C.B.
KRASNER	T	Algèbre Supérieure
AVAN	T	Physique Expérimentale
PARIAUD	T	Chimie Physique

Maîtres de conférences

Mme HENNEQUIN, Pr. sans chaire	Mathématiques
M. de PUYTORAC, Pr. sans chaire	Biologie
Mlle BERTHET, Pr. sans chaire	Physique
Mme AVAN, Pr. sans chaire	Physique
MM. COMBE	Physique
LOISEAU	Botanique
DELOST	Physiologie Animale
PETERLONGO	Géologie
Mlle DONDON	Chimie Physique
MM. SAUREL	Physique
VESSIÈRE	Chimie
BATHIER	Physique M.P.C.
GUILLAUME	Mathématiques M.P.C.
MAISONNEUVE	Géologie Appliquée

Secrétaire Principal

M. BRETAGNE

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Systématique, sous la direction de M. le Professeur KERGOMARD. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre reconnaissance pour les conseils éclairés et bienveillants avec lesquels il a guidé constamment nos recherches.

Nous prions M. le Professeur PARIAUD, M. le Professeur DAUPHIN et M. FELKIN, Chargé de Recherches au C.N.R.S., Membres de la Commission d'Examen, d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Nous n'oublierons pas dans nos remerciements tous nos camarades de laboratoire dont nous avons pu apprécier la complaisance et l'esprit d'entraide.

Nos remerciements s'adressent enfin à la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, pour l'appui qu'elle nous a procuré en nous faisant bénéficier d'une bourse de recherche.

TABLE DES MATIERES

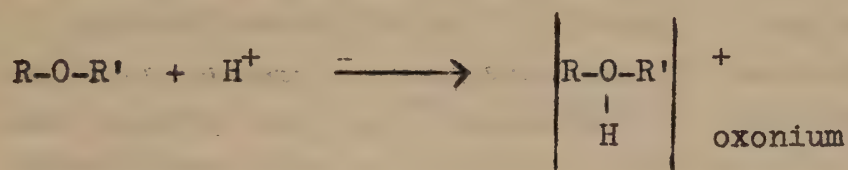
	Pages
INTRODUCTION	1
Procédés de coupure des ethers-oxydes	2
Prévision pour la coupure des ethers-oxydes	7
I - REACTIONS DE COUPURE DE DIVERS ETHERS-OXYDES PAR L'AN-	
HYDRIDE ACETIQUE EN L'ABSENCE DE SOLVANT	11
A - Réactions catalysées par l'acide sulfurique pur	11
1. Ether méthyl-benzylique	11
a - Les résultats	11
b - Détermination de l'ordre de la réaction	14
2. Ether diisopropylique	34
3. Autres ethers-oxydes benzyliques	39
4. Autres ethers-oxydes saturés et ramifiés	43
B - Coupures par l'anhydride acétique catalysées	
par l'acide sulfurique dans un milieu contenant	
des proportions croissantes d'acide acétique	47
1. Acide sulfurique technique (94,8 %)	47
2. Coupure par des réactifs contenant des pro-	
portions croissantes d'acide acétique	54
3. Etude du stade initial	56
C - Coupure par l'anhydride acétique en présence	
d'autres catalyseurs	58
1. Oléum	58
2. Acide trifluoracétique	59
3. Autres acides	60
D - Influence de la température sur la coupure	
des ethers-oxydes	60
II - REACTIONS DE COUPURE DANS L'ACIDE ACETIQUE	63
A - Détermination de l'ordre de la réaction.	
Méthode de Van't HOFF	63
B - Détermination des constantes de vitesse	71

1. Ether méthyl-benzylique	71
2. Ether diisopropylique	79
III - PARTIE EXPERIMENTALE	81
A - Préparation des ethers-oxydes	82
1. Préparation des ethers-oxydes benzyliques	82
2. Préparation des ethers-oxydes saturés et ramifiés	83
B - Réactions dans l'anhydride acétique	83
1. Principe du dosage	83
2. Préparation des réactifs	84
3. Préparations des essais	85
4. Dosages	85
C - Réactions dans l'acide acétique comme solvant	86
1. Préparation de l'essai	87
2. Principe du dosage	87
3. Préparation des réactifs	87
IV - APPLICATIONS	89
A - Coupure du tetrahydrofuranne	91
1. Préparation du diacétate de butanediol-1,4	91
2. Autres essais	93
B - Dosage de l'anisole	96
C - Identification et dosage de quelques ethers-oxydes	98
1. Ethers méthyl-terpényle	98
2. Ethers méthyl-périllique	99
3. Ether-oxyde du carvéol	99
4. Essai d'identification d'un ether-oxyde	101
CONCLUSION	103
BIBLIOGRAPHIE	105

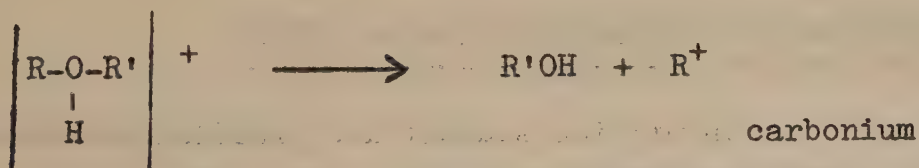
I N T R O D U C T I O N

Par suite de sa faible réactivité, la fonction ether-oxyde est peu utilisable comme point de départ pour des synthèses. Au contraire les alcools et les dérivés halogénés des carbures, qui sont souvent les matières premières conduisant aux ethers-oxydes, ont une réactivité intéressante. Le passage inverse des ethers-oxydes aux autres fonctions monovalentes, qui donne lieu évidemment à une coupure de la liaison C-O, peut donc être une opération intéressante aux points de vue théorique et pratique.

On considère en général que les ethers-oxydes, en présence d'acides au sens général (acides protoniques ou de LEWIS), donnent tout d'abord un ion oxonium. On a :



L'oxonium, ainsi formé, se coupe en donnant un alcool et un ion carbonium :



Celui-ci à son tour peut évoluer de deux **façons** différentes. En réagissant avec le solvant, l'eau ou l'acide acétique par exemple, il donne des alcools ou leurs esters acétiques. On a :



Le carbonium peut également donner naissance à un dérivé éthylénique par élimination d'un proton. Ainsi les carbonium isopropyle et tertibutyle peuvent conduire au propylène et à l'isobutylène.



En résumé nous avons deux réactions possibles. On a d'une part l'alcool $R'OH$ ou un de ses dérivés, la liaison $R'-O$ étant conservée au moins dans le premier stade de la réaction, d'autre part le carbonium R^+ qui peut réagir avec le milieu : on peut ainsi obtenir un alcool ou un de ses dérivés. Cette réaction est, dans ce cas, une réaction de substitution de type $S_N 1$. Le carbonium peut aussi perdre un proton et donner une double liaison éthylénique : on a alors une réaction d'élimination E_1 .

PROCEDES DE COUPURE DES ETHERS-OXYDES

On utilise souvent des procédés de coupure permettant d'halogéner un des deux radicaux de l'ether-oxyde. L'acide iodhydrique, utilisé en général à froid, donne d'excellents résultats.



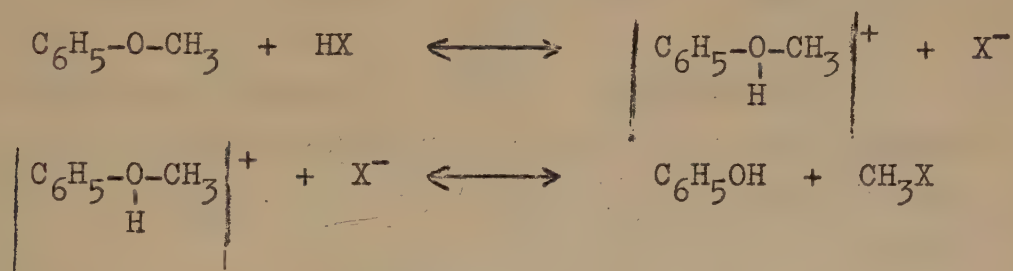
C'est la méthode habituelle de dosage des ethers-oxydes. A chaud on obtient les deux iodures :



L'un des deux iodures résulte d'une réaction de substitution postérieure à la réaction de coupure :



WALVEKAR, PHALNIKAR et BHIDE (1), ainsi que BIROSEL (2), ont étudié la cinétique des réactions entre des acides halogénés (HBr, HCl) et les ethers-oxydes phénoliques dans l'acide acétique ou formique. La réaction avec l'anisole a lieu suivant le schéma :



GHASWALLA et DONNAH (3) ont étudié cette réaction avec l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse d'un acide aliphatique saturé (acide acétique en général). La réaction de l'oxonium sur l'ion X^- serait du second ordre.

Le pentachlorure de phosphore conduit à deux dérivés chlorés :



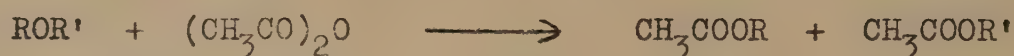
Un autre procédé de coupure consiste à chauffer l'ether-oxyde avec un chlorure d'acide organique, tel que le chlorure d'acétyle ou de benzoyle, avec du chlorure de zinc comme catalyseur (4). On obtient, dans ce cas, un dérivé chloré et un ester correspondant au chlorure d'acide utilisé.



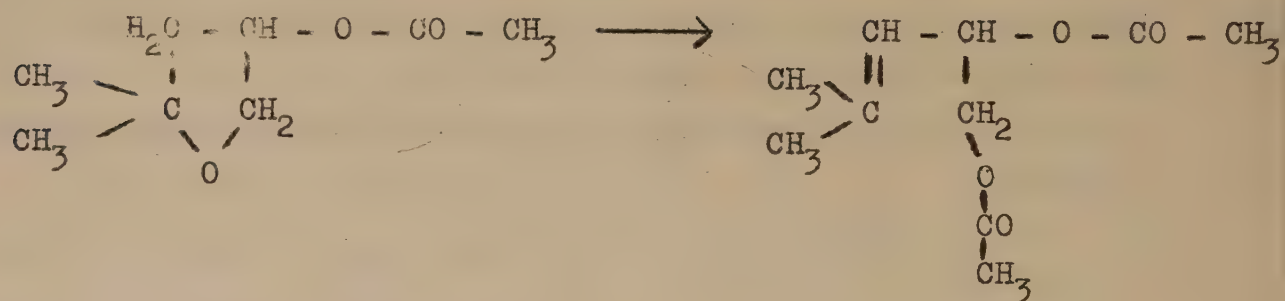


En partant d'un acide carboxylique, en particulier l'acid butyrique, en présence de catalyseurs, tels que H_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnSO_4 , BF_3 , AlCl_3 ou Al_2O_3 , on a préparé (5) les esters organiques du pyranne, du dihydrofuranne et du tetrahydrofuranne.

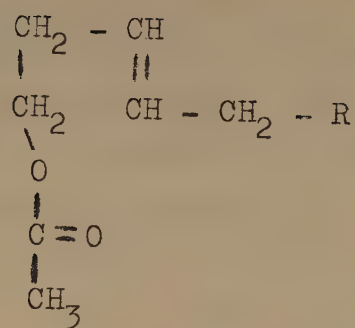
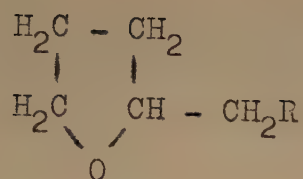
L'anhydride acétique a été quelquefois utilisé pour couper les éthers-oxydes en présence de catalyseurs, tels que Al_2O_3 , AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 et H_2SO_4 . Cette méthode permet dans certains cas l'obtention de deux esters acétiques :



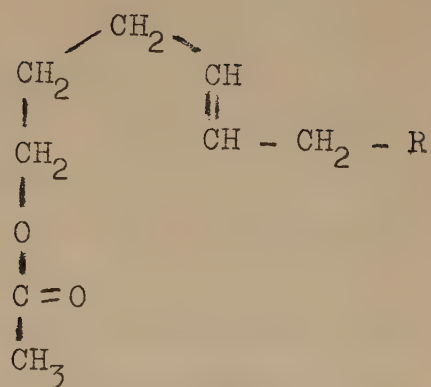
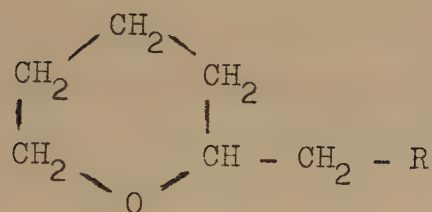
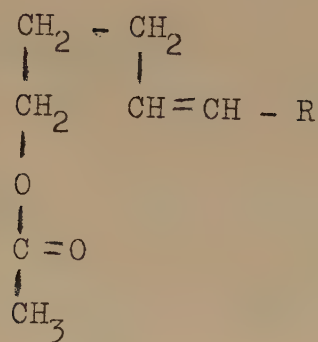
COLONGE et GAUMONT (6) coupent des polyalcoyltetrahydrofurannes avec de l'anhydride acétique contenant des traces de chlorure de zinc. Ils obtiennent un ester d'alcool éthylénique correspondant à l'estérification de l'alcool $\text{R}'\text{OH}$ et à la formation d'une double liaison éthylénique par élimination d'un proton à partir du carbonium.



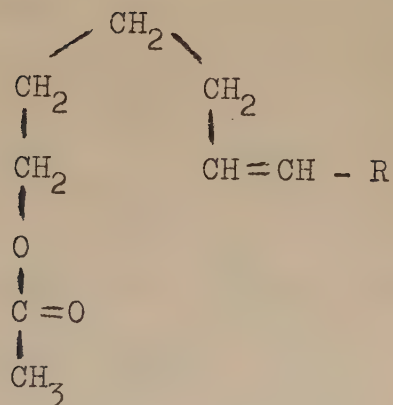
PAUL (7) ouvre les cycles tetrahydropyranniques et tetrahydrofuranniques dans l'anhydride acétique avec 1.% de chlorure de zinc. Il obtient aussi des esters d'alcools éthyléniques :



et

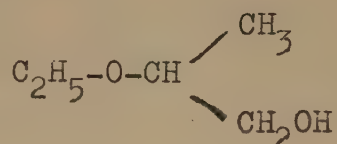


et

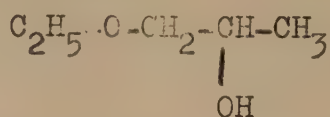


Dans les exemples qui précèdent on remarque que la coupure se fait du côté du carbone le plus substitué : celui qui donne le carbonium. C'est là aussi que se produit l'élimination conduisant à un dérivé éthylénique.

CHITWOOD et FLEURE (8) ont utilisé, toujours dans l'anhydride acétique, l'acide sulfurique comme catalyseur pour couper, l'éthoxy-2 propanol-1 :



en ses deux esters acétiques ; mais ils n'ont entrepris aucune étude cinétique de cette réaction. Ils n'ont obtenu aucun résultat avec l'éthoxy-1 propanol-2 :

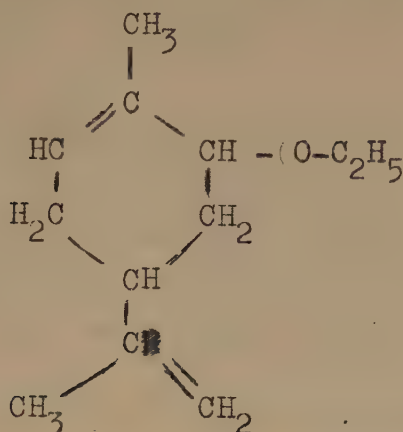


ce qui leur a permis de séparer ces deux produits. Comme nous le verrons la différence de réactivité des deux isomères est due aux substitutions différentes des atomes de carbone liés à l'atome d'oxygène de ces éthers-oxydes.

De tous les réactifs de coupure cités, l'anhydride acétique nous paraît être le plus intéressant. En effet, dans le cas où le carbonium ne donne pas de réaction d'élimination, on obtient deux esters acétiques à partir desquels les alcools sont récupérables. Les acides halogénés peuvent par contre donner une réaction de substitution ou même d'élimination sur l'alcool R'OH formé dans le premier stage de la réaction. De plus, la récupération d'un alcool à partir de son dérivé halogéné n'est pas toujours possible : on constate parfois des réactions d'élimination. Les acides halogénés peuvent aussi donner des réactions secondaires comme par exemple une fixation sur des doubles liaisons existant dans la molécule.

Comme application nous montrerons en fin d'exposé qu'il est possible de couper des éthers-oxydes terpéniques, comme par

exemple l'ether éthylique du carvéol (9)(10) :

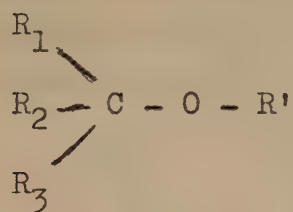


et de récupérer l'acétate de carvyle.

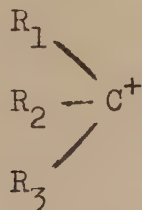
PREVISIONS POUR LA COUPURE DES ETHERS-OXYDES

La facilité de coupure des éthers-oxydes dépend de leur structure et des effets inducteur et mésomère des radicaux R et R'.

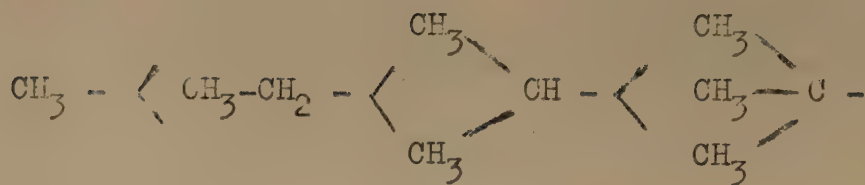
Soit un ether-oxyde :



où R_1 , R_2 et R_3 sont des radicaux hydrocarbonés quelconques ou des atomes d'hydrogène. On sait que le carbonium :

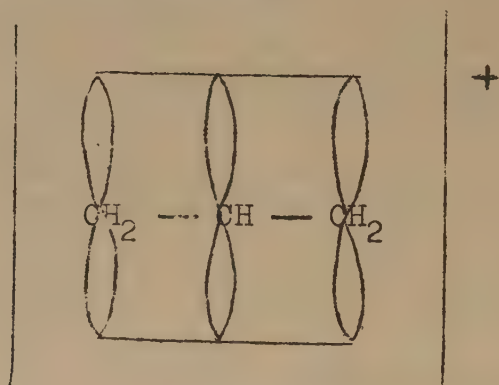


se forme d'autant plus facilement que l'atome de carbone est plus substitué. On a dans l'ordre de facilité croissante de formation :

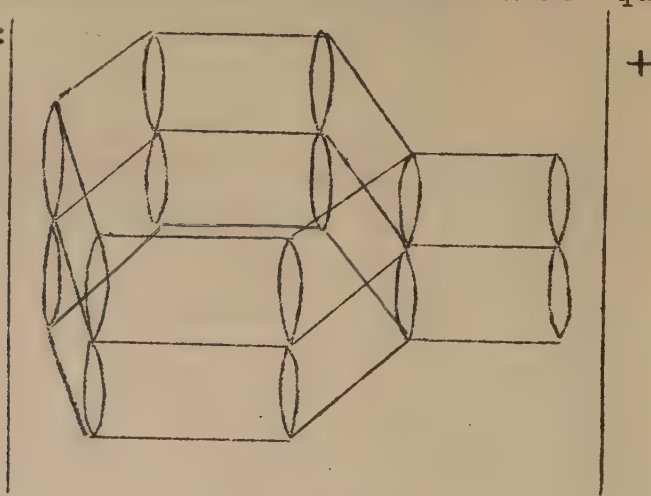


Ainsi $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ sera plus difficilement coupé que $\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$. D'autre part, si un des radicaux R_1 , R_2 ou R_3 contient une double liaison en α du carbone intéressé, il y a effet mésomère car la charge positive du carbonium peut se délocaliser. C'est ainsi qu'un éther-oxyde allylique ou benzylique donne facilement un ion carbonium.

Le carbonium allylique a une orbitale que l'on peut écrire :



Cette orbitale a une densité électronique correspondant à deux électrons alors qu'il y a trois atomes de carbone. Le carbonium benzylique a aussi une orbitale fusionnée ainsi que le montre le schéma suivant :



Cette orbitale a une densité électronique correspondant à six électrons, alors qu'il y a sept atomes de carbone.

Au contraire dans un éther-oxyde vinylique ou phénolique

la liaison C-O, raccourcie par suite de la conjugaison des doublets électroniques libres de l'atome d'oxygène avec les doubles liaisons, se coupe difficilement.

En tenant compte de ces remarques nous avons choisi pour nos expériences des éthers-oxydes qui, par leur facilité à donner des ions carbonium, permettent d'avoir une coupure suffisamment rapide. Nous avons pris des éthers-oxydes benzyliques (éthers méthyl, isopropyl, allyl et benzyl-benzyliques) et des éthers-oxydes saturés et ramifiés (éthers diisopropylique, éthyl-isopropylique, méthyl et éthyl-tertiobutyliques).

Dans la première partie de notre exposé nous étudierons la cinétique de la coupure de l'ether méthyl-benzylique par une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique. Nous vérifierons ces premiers résultats dans le cas de l'ether diisopropylique. Nous donnerons ensuite quelques résultats concernant d'autres ethers-oxydes benzyliques et des ethers-oxydes saturés et ramifiés. Nous verrons aussi l'influence que peut avoir l'addition d'acide acétique dans le réactif de coupure. Nous étudierons le rôle de divers catalyseurs acides et nous calculerons enfin l'énergie d'activation pour une de ces réactions.

Dans une seconde partie nous étudierons la cinétique des réactions de coupure de l'ether méthyl-benzylique par l'anhydride acétique en présence d'acide perchlorique dans l'acide acétique comme solvant.

Nous donnerons en fin d'exposé une partie expérimentale et quelques applications de la coupure des ethers-oxydes.

§ I. REACTIONS DE COUPURE DE DIVERS
ETHERS-OXYDES PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE
EN L'ABSENCE DE SOLVANT

Dans toute étude cinétique la détermination de l'ordre de la réaction a une importance évidente. Nos recherches dans ce domaine ont particulièrement porté sur l'ether méthyl-benzylique. A priori il présente plusieurs avantages : coupure facile et impossibilité d'une réaction d'élimination. Mais nous verrons que par rapport à d'autres ethers-oxydes sa coupure présente initialement l'inconvénient d'être trop exothermique, ce qui perturbe le démarrage de la réaction.

A - REACTIONS CATALYSEES PAR L'ACIDE SULFURIQUE PUR

Nous avons étudié pour commencer la cinétique de la coupure de l'ether méthyl-benzylique par une solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique. Nous avons complété cette étude par celle de la coupure de l'éther diisopropylique par le même réactif.

1 - ETHER METHYL-BENZYLIQUE

a - Les résultats

Le tableau I donne les pourcentages de coupure en fonction du temps pour divers réactifs en suivant la réaction sur plusieurs échantillons identiques (voir partie expérimentale). Nous avons coupé, à 26°, 1,15 g d'ether-oxyde méthyl-benzylique par 2,3 et 4 cm³ d'anhydride acétique contenant 2,3 et 4 % en poids d'acide sulfurique pur.

TABLEAU I

	Réactif à 2% de SO_4H_2			Réactif à 3% de SO_4H_2		
	p 2.2	p 3.2	p 4.2	p 2.3	p 3.3	p 4.3
a_{ROR} mole/l	2,95	2,24	1,81	2,95	2,24	1,81
$b(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mole/l	6,78	7,93	8,32	6,74	7,69	8,27
t = 0 mn	6,1	6,7	7,65	10,5	11,7	13,3
10	11,7	17,1	27,0	13,7	24,3	
20	12,8	17,1	27,6	13,7	25,4	36,8
30	12,8	18,4	27,8	14,6	24,3	36,8
40	13,0	18,4	28,0	14,6	25,7	37,2
50	13,3	18,7	28,3	15,2	25,7	37,2
60	13,3	18,7	28,5	14,8	25,7	37,8
70	13,6	19,4	28,9	14,6	26,0	38,2
80	13,6	19,1	28,8	15,2	27,2	38,2
90	13,7	19,1	29,3	15,2	27,5	38,9
100	13,7	19,7	29,2	15,4	27,2	39,2
110	13,7	20,1	29,7	15,4	27,8	38,9
120	14,1	20,1	29,9	16,3	27,5	39,9
130	14,0	19,7	30,0	15,9	27,8	39,9
140	14,3	20,1	30,0	16,1	27,8	40,9
150	14,1	20,5	30,7	16,3	28,1	40,9
160	14,1	20,1	30,7	16,8	28,4	40,2
170	14,1	20,1	31,1	16,8	28,9	40,9
180	14,8	21,4	31,3	16,3	28,9	41,6
190	14,8	21,4	31,7	17,2	28,4	41,6
200	15,1	21,4	31,7	17,2		

TABLEAU I (fin)

		Réactif à 4 % de SO_4H_2		
		p 2.4	p 3.4	p 4.4
a_{ROR}	mole/l	2,95	2,24	1,81
$b_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$	mole/l	6,74	7,65	8,24
t =	0 mn	9,7	14,3	21,4
	10	20,0	31,2	45,3
	20	20,5	32,1	45,3
	30	20,8	32,5	46,7
	40	20,7	32,8	46,7
	50	20,9	33,1	47,0
	60	21,4	33,1	47,7
	70	21,4	33,8	48,4
	80	21,6	33,5	48,4
	90	21,7	34,1	47,7
	100	22,2	34,5	48,0
	110	22,1	34,5	49,1
	120	22,5	35,1	49,8
	130	22,5	35,5	49,8
	140	22,8	36,1	50,2
	150	23,1	36,1	50,5
	160	23,0	36,1	50,2
	170	23,2	35,8	51,2
	180	23,5	36,5	51,2
	190	23,9		50,5
	200	23,9		51,2

Dans les résultats qui précèdent, le pourcentage de coupure p est affecté d'un indice qui désigne le volume du mélange de coupure et son pourcentage en acide sulfurique. Ainsi $p_{2.3}$ indique le pourcentage d'une coupure effectuée avec 2 cm³ de réactif à 3 % d'acide sulfurique. a et b désignent respectivement les nombres initiaux de molécules par litre d'ether méthyl-benzylique et d'anhydride acétique.

Nous donnons aussi (figure n° 1) les trois courbes qui correspondent aux essais effectués avec les solutions à 3 % d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique : nous portons le temps en abscisse et le pourcentage de coupure en ordonnée.

En considérant ces courbes on remarque que la vitesse initiale de la réaction est très grande mais qu'au bout d'une dizaine de minutes environ sa variation est presque linéaire. Nous pensons que cette vitesse initiale anormalement grande correspond à des conditions non isothermes. En effet, au début des expériences, le mélange de l'éther-oxyde et du réactif de coupure produit une élévation de température. Nous l'avons limitée au maximum sans toutefois réussir à l'annuler complètement.

b - Détermination de l'ordre de la réaction

Nous nous proposons d'étudier la cinétique de la réaction :



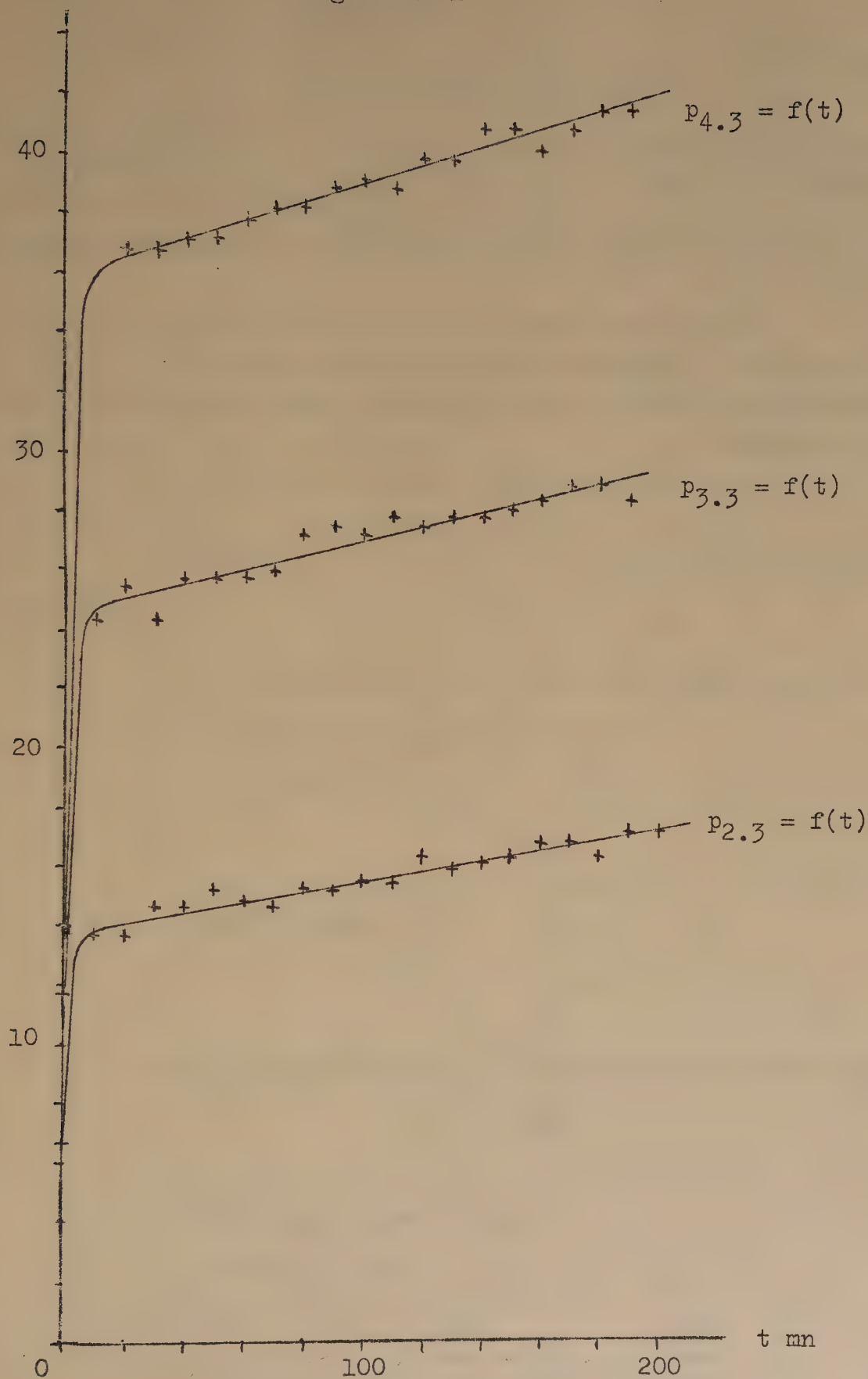
En désignant par a et b les concentrations initiales en ether-oxyde et en anhydride acétique et par x la concentration en un des deux acétates formés au temps t , nous avons à cet instant les concentrations suivantes :

$$\begin{aligned} |\text{ROR}'| &= (a - x) \\ |(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}| &= (b - x) \\ |\text{CH}_3\text{COOR}| &= x = |\text{CH}_3\text{COOR}'| \end{aligned}$$

L'expression générale de la vitesse en fonction de la

p %

Figure n° 1



concentration

$$V = k(a - x)^m (b - x)^n$$

permet de déterminer l'ordre de la réaction de coupure ainsi que la constante de vitesse en suivant la variation de concentration d'un des réactifs au cours du temps à partir d'une valeur initiale donnée : c'est l'ordre en fonction de la concentration courante (11).

Nous avons essayé de déterminer l'ordre initial de la réaction par la méthode différentielle de Van't HOFF. Lorsque les concentrations initiales sont égales, l'expression différentielle de la vitesse

$$V = - \frac{dC}{dt} = k_n C^n$$

permet de calculer l'ordre de la réaction. Nous avons :

$$\ln V = \ln k_n + n \ln C$$

Pour deux valeurs V_1 et V_2 de la vitesse on a :

$$\ln V_1 = \ln k_n + n \ln C_1$$

$$\ln V_2 = \ln k_n + n \ln C_2$$

d'où :

$$n = \frac{\ln \frac{V_1}{V_2}}{\ln \frac{C_1}{C_2}} = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log C_1 - \log C_2}$$

Nous avons en introduisant le pourcentage de coupure :

$$\frac{p}{100} = \frac{x}{a}$$

et :

$$C_1 = (a - x_1) = a(1 - p_1/100)$$

$$C_2 = (a - x_2) = a(1 - p_2/100)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = - \frac{a}{100} \frac{dp_1}{dt} = - V_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = - \frac{a}{100} \frac{dp_2}{dt} = - V_2$$

D'où :

$$n = \frac{\log \frac{dp_1}{dt} - \log \frac{dp_2}{dt}}{\log(100 - p_{m_1}) - \log(100 - p_{m_2})}$$

La figure n° 1 donnant les courbes $p = f(t)$ montre qu'après le stade initial la variation de la vitesse en fonction du temps est insuffisante pour calculer l'ordre de la réaction par la méthode de Van't HOFF. Nous avons alors utilisé un réactif à 10 % d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique.

Nous avons fait deux essais dans les conditions suivantes :

$$26^\circ \quad a = b = 4,45 \text{ mole/l}$$

$$30^\circ \quad a = b = 4,45 \text{ mole/l}$$

La figure n° 2 donne les deux courbes $p = f(t)$ relatives à ces essais.

Calculons maintenant l'ordre de ces deux réactions avec la formule de Van't HOFF.

- Essai à 26°

Ordre au début de la courbe

Intervalles de temps : (0 - 2,5mn) et (2,5 - 5mn)

$$n_1 = 2,04$$

Ordre sur la seconde partie de la courbe :

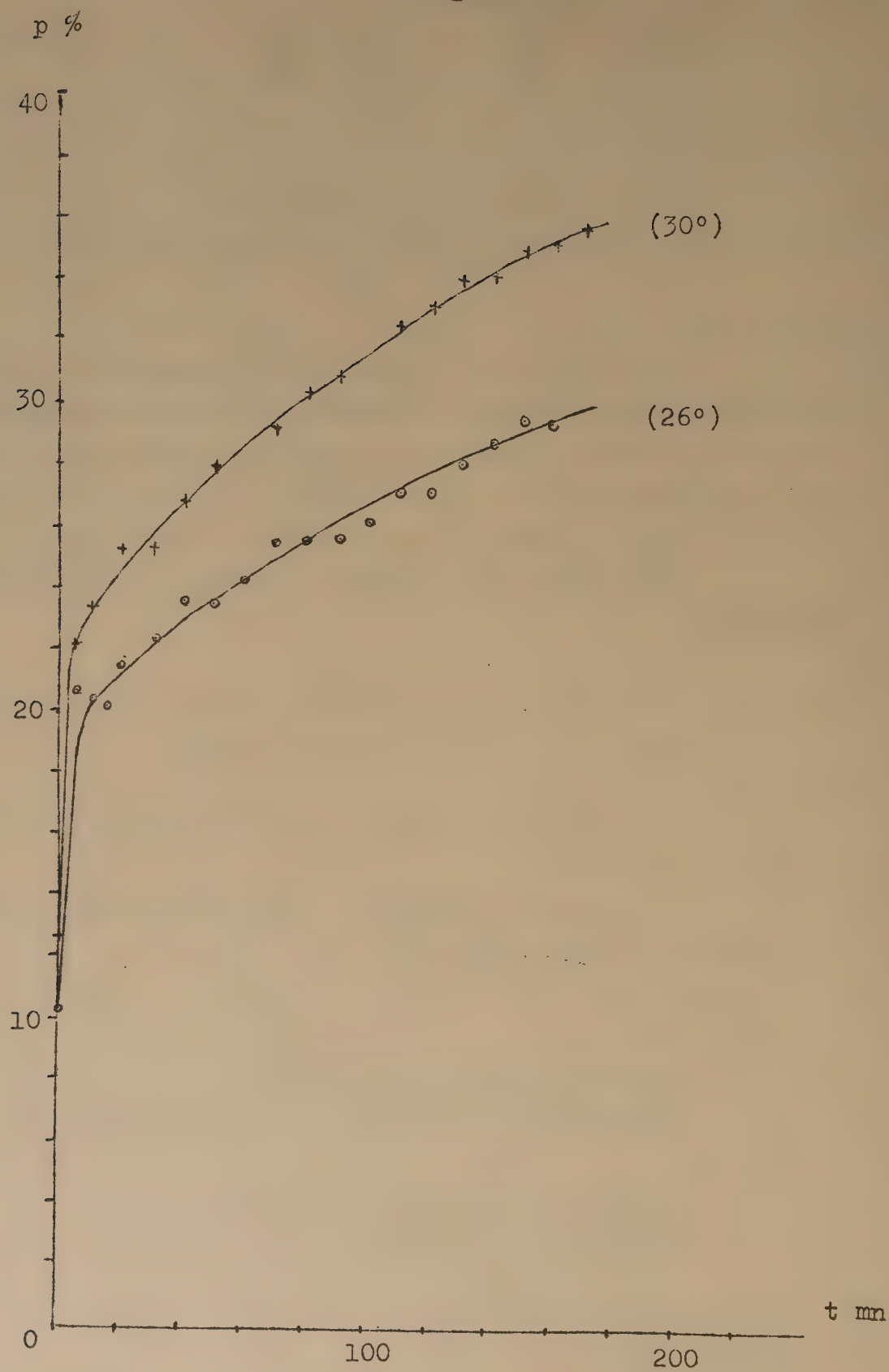
Intervalles de temps : (10 - 70mn) et (110 - 170mn)

$$n_2 = 5,3$$

- Essai à 30°

En opérant de la même manière nous trouvons :

Figure n° 2



intervalles de temps : (0 - 2,5mn) et (2,5 - 5mn)

$$n'_1 = 47$$

intervalles de temps : (20 - 70mn) et (120 - 170mn)

$$n'_2 = 7,05$$

Ces résultats sont inutilisables. On peut penser que l'ordre calculé pour l'état initial est élevé par suite de l'exothermicité du début de la réaction. L'ordre trouvé sur la seconde partie de la courbe n'est pas non plus utilisable pour expliquer la réaction de coupure.

Remarque :

Dans cette étude cinétique nous avons utilisé de préférence des réactifs à 2,3 et 4 % d'acide sulfurique alors que pour déterminer l'ordre par la méthode de Van't HOFF notre réactif en contenait 10 %.

En effet, la détermination de l'ordre initial de la réaction repose sur deux exigences contradictoires. Les réactifs à faible concentration en acide sulfurique donnent les élévations de température initiale les plus faibles mais au deuxième stade de la réaction ils conduisent à des vitesses presque constantes. Or la détermination de l'ordre repose sur celle des variations de vitesse qui sont trop minimes avec les réactifs à faible concentration.

Indiquons enfin que les réactifs riches en acide sulfurique colorent le mélange réactionnel ce qui nuit à la précision du dosage.

La méthode de Van't HOFF n'ayant pas donné de résultat nous avons tenté de calculer l'ordre de la réaction en fonction de la concentration courante. Nous avons pour cela tenu compte des résultats concentration-temps en utilisant "la méthode d'intégration", qui sous-entend un ordre entier de la réaction (ce qui est certainement arbitraire). Nous avons utilisé les résultats du tableau I (pages 12 et 13) qui correspondent à des quantités non équimoléculaires d'ether-oxyde et d'anhydride acétique et nous avons recherché dans les diverses formes intégrées possibles des

expressions de la vitesse, celle qui fournit le coefficient de vitesse constant pour toutes les expériences (12).

Nous avons calculé les coefficients de vitesse pour une réaction :

d'ordre zéro

$$\frac{dx}{dt} = k$$

d'ordre un en ether-oxyde

$$V = k (ROR') \quad \text{soit} \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

d'ordre un en anhydride acétique

$$V = k | (CH_3CO)_2O | \quad \text{soit} \quad \frac{dx}{dt} = k(b - x)$$

et enfin d'ordre un en ether-oxyde et un en anhydride acétique soit d'ordre deux :

$$V = k | ROR' | | (CH_3CO)_2O |$$

$$\text{soit} \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

Comme nous le verrons par la suite les résultats obtenus pour l'ordre deux semblent intéressants. Par contre ceux obtenus en supposant l'ordre zéro ou un sont incohérents.

Pour le second ordre l'intégration de l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

$$\text{donne :} \quad k(b - a)t = \ln(1 - \frac{x}{b}) - \ln(1 - \frac{x}{a})$$

Nous introduisons le pourcentage de coupure en posant

$$p = 100 \frac{x}{a} \quad \text{d'où} \quad p \frac{a}{b} = 100 \frac{x}{b}$$

Nous avons alors :

$$k(b - a)t = \ln(1 - pa/100b) - \ln(1 - p/100)$$

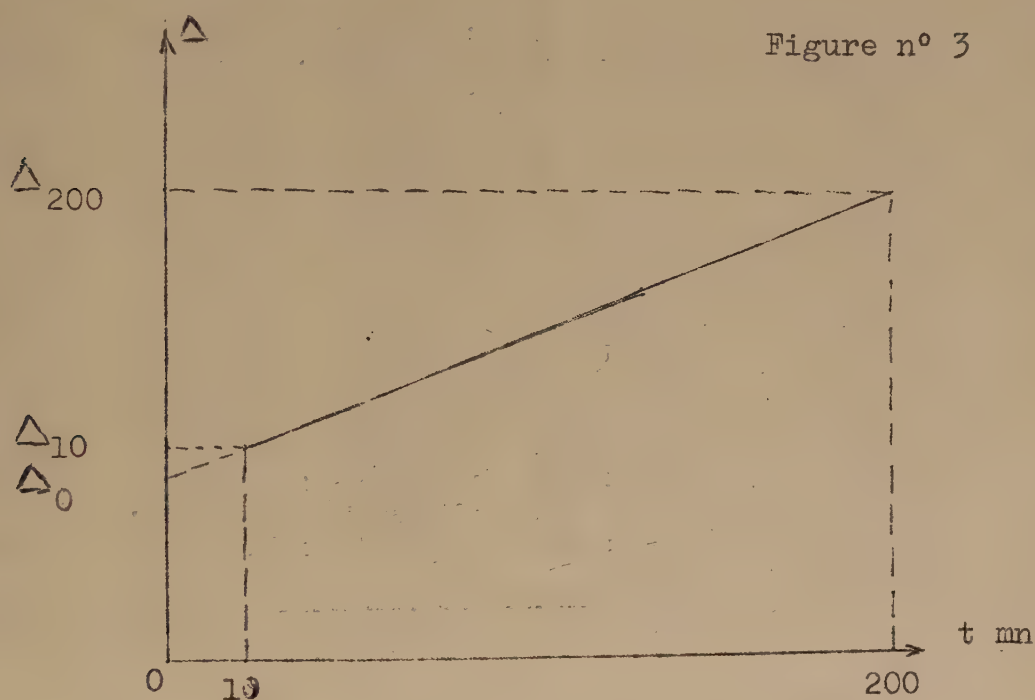
ou encore :

$$\frac{k(b-a)t}{2,3} = \log(1 - pa/100b) - \log(1 - p/100)$$

Pour chacun des essais nous traçons la courbe :

$$\Delta = \log(1 - pa/100b) - \log(1 - p/100) = f(t)$$

Nous devrions obtenir une droite passant par l'origine, or l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, ce que nous attribuons au fait que la réaction n'est pas isotherme initialement, ce stade sera étudié plus loin.



La figure n° 3 donne la représentation graphique de la droite :

$$\Delta = \log(1 - pa/100b) - \log(1 - p/100) = f(t)$$

Nous avons :

$$k = \frac{2,3}{b-a} \cdot \frac{\Delta_1 - \Delta_0}{t_1 - t_0}$$

ou encore :

$$k = \frac{2,3(\Delta_{200} - \Delta_0)}{(b-a)200} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

TABIEAU II

$t \text{ mn}$	$p/100$	$1-p/100$	$\ln(1-p/100)$
0	0,0611		
10	0,1170	0,8830	1,94596
20	0,1277	0,8723	1,94067
30	0,1277	0,8723	1,94067
40	0,1303	0,8697	1,93937
50	0,1332	0,8668	1,93792
60	0,1326	0,8674	1,93822
70	0,1357	0,8642	1,93661
80	0,1357	0,8642	1,93661
90	0,1365	0,8635	1,93626
100	0,1372	0,8628	1,93591
110	0,1372	0,8628	1,93591
120	0,1413	0,8587	1,93384
130	0,1397	0,8603	1,93465
140	0,1433	0,8567	1,93283
150	0,1413	0,8587	1,93384
160	0,1413	0,8587	1,93384
170	0,1413	0,8587	1,93384
180	0,1475	0,8525	1,93069
190	0,1475	0,8525	1,93069
200	0,1507	0,8493	1,92906

t mn	pa/100b	1-pa/100b	ln(1-pa/100b)	Δ
0				
10	0,0515	0,9485	1,97704	0,03208
20	0,0562	0,9438	1,97488	0,03421
30	0,0562	0,9438	1,97488	0,03421
40	0,0573	0,9427	1,97437	0,03500
50	0,0586	0,9414	1,97377	0,03585
60	0,0583	0,9417	1,97391	0,03579
70	0,0597	0,9403	1,97327	0,03666
80	0,0597	0,9403	1,97327	0,03666
90	0,0601	0,9391	1,97271	0,03670
100	0,0604	0,9396	1,97294	0,03703
110	0,0604	0,9396	1,97294	0,03703
120	0,0622	0,9378	1,97211	0,03827
130	0,0615	0,9385	1,97243	0,03778
140	0,0631	0,9369	1,97169	0,03886
150	0,0622	0,9378	1,97211	0,03827
160	0,0622	0,9378	1,97211	0,03827
170	0,0622	0,9378	1,97211	0,03827
180	0,0649	0,9351	1,97086	0,04017
190	0,0649	0,9351	1,97086	0,04017
200	0,0663	0,9337	1,97021	0,04115

Pour les neuf essais nous obtenons des valeurs de Δ en fonction du temps qui nous permettent de trouver les coefficients de vitesse (figure n° 4).

Nous avons ainsi les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} k_{2.2} &= 0,21 \cdot 10^{-4} & (\text{mole/l})^{-1} \text{ mn}^{-1} \\ k_{3.2} &= 0,30 \cdot 10^{-4} & " \\ k_{4.2} &= 0,43 \cdot 10^{-4} & " \\ \\ k_{2.3} &= 0,33 \cdot 10^{-4} & " \\ k_{3.3} &= 0,45 \cdot 10^{-4} & " \\ k_{4.3} &= 0,66 \cdot 10^{-4} & " \\ \\ k_{2.4} &= 0,42 \cdot 10^{-4} & " \\ k_{3.4} &= 0,57 \cdot 10^{-4} & " \\ k_{4.4} &= 0,83 \cdot 10^{-4} & " \end{aligned}$$

Pour montrer l'influence de la concentration de l'acide sulfurique, formons les rapports des constantes de vitesse pour un même volume de réactif de coupure à concentrations différentes en acide sulfurique.

Nous trouvons pour 2 cm³ de réactif de coupure :

$$\frac{k_{2.4}}{k_{2.2}} = 2,00 \qquad \frac{k_{2.3}}{k_{2.2}} = 1,57$$

pour 3 cm³ :

$$\frac{k_{3.4}}{k_{3.2}} = 1,90 \qquad \frac{k_{3.3}}{k_{3.2}} = 1,50$$

et pour 4 cm³ :

$$\frac{k_{4.4}}{k_{4.2}} = 1,93 \qquad \frac{k_{4.3}}{k_{4.2}} = 1,535$$



Figure n° 4

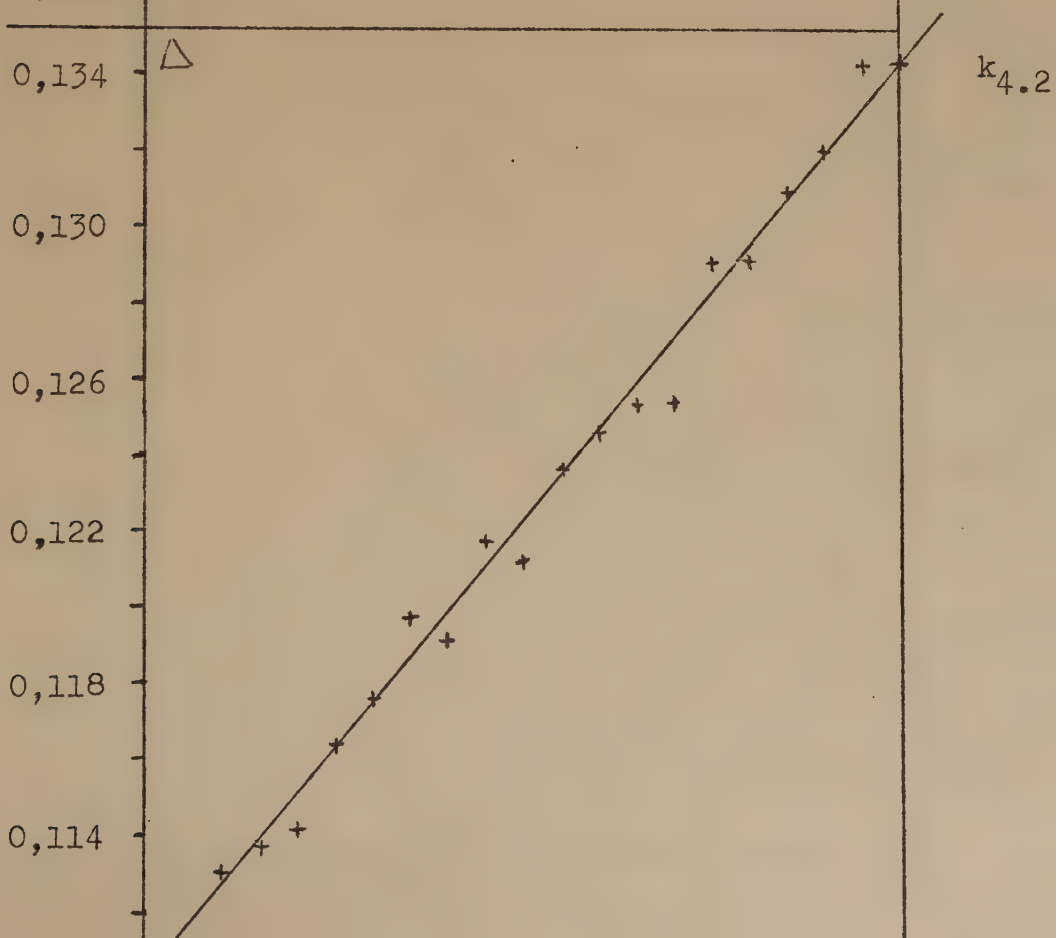
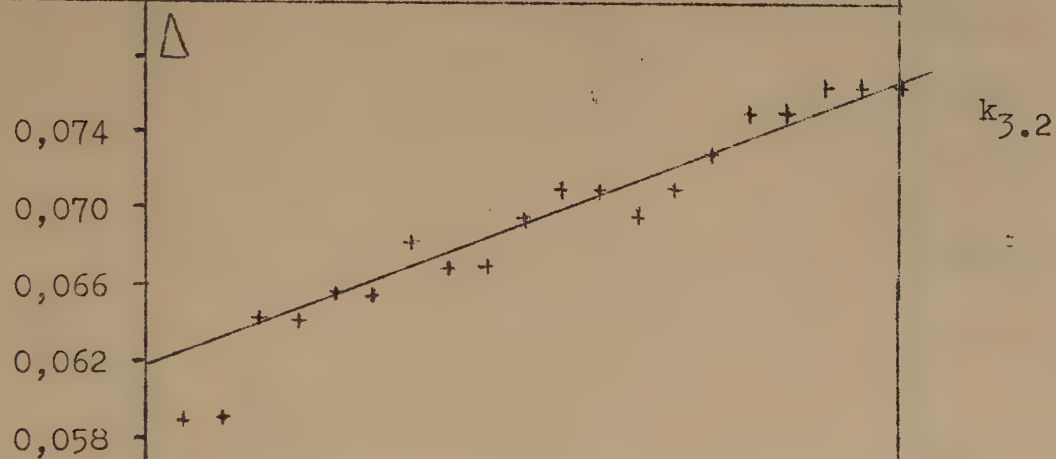


Figure n° 4 (suite)

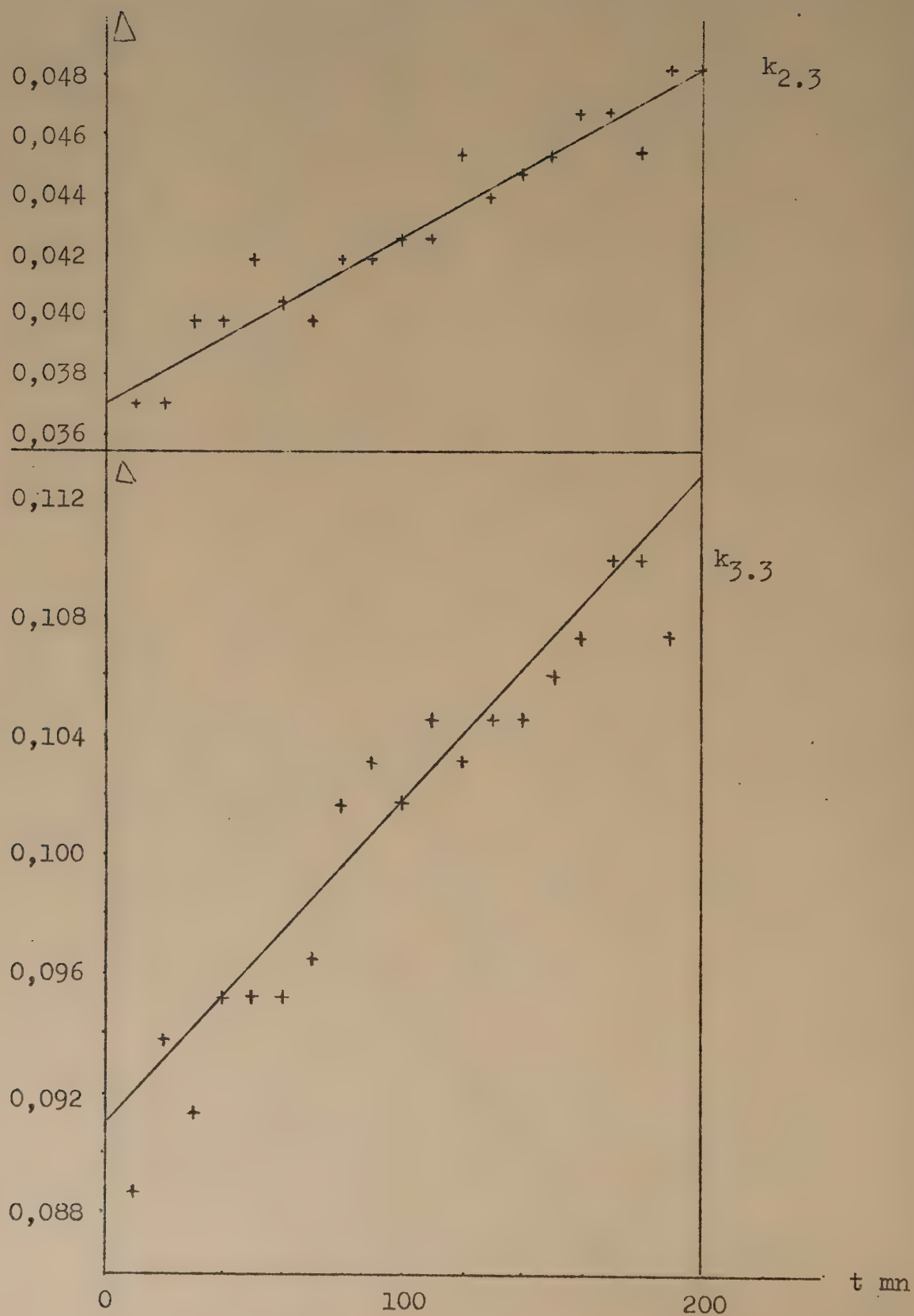


Figure n° 4 (suite)

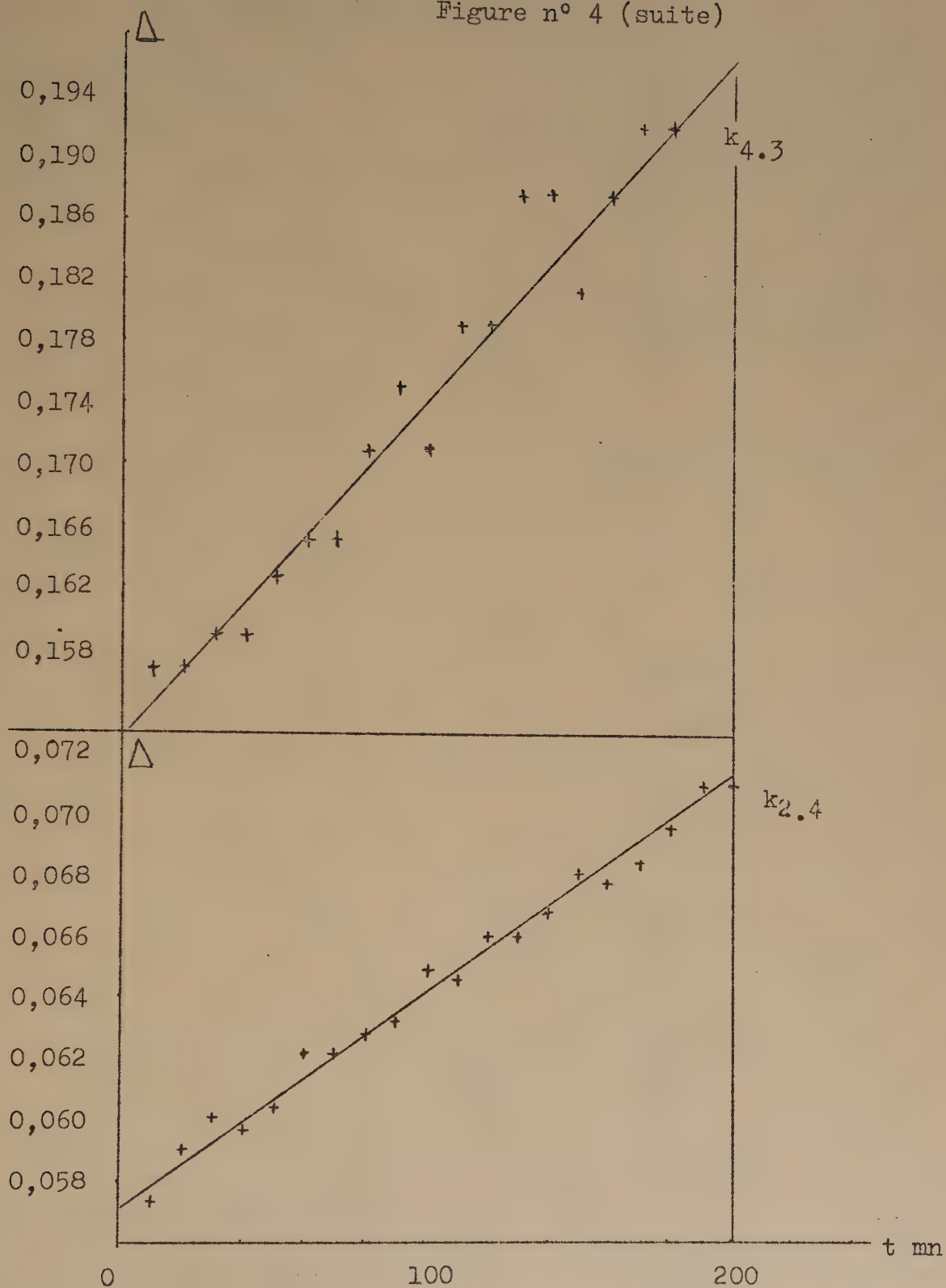
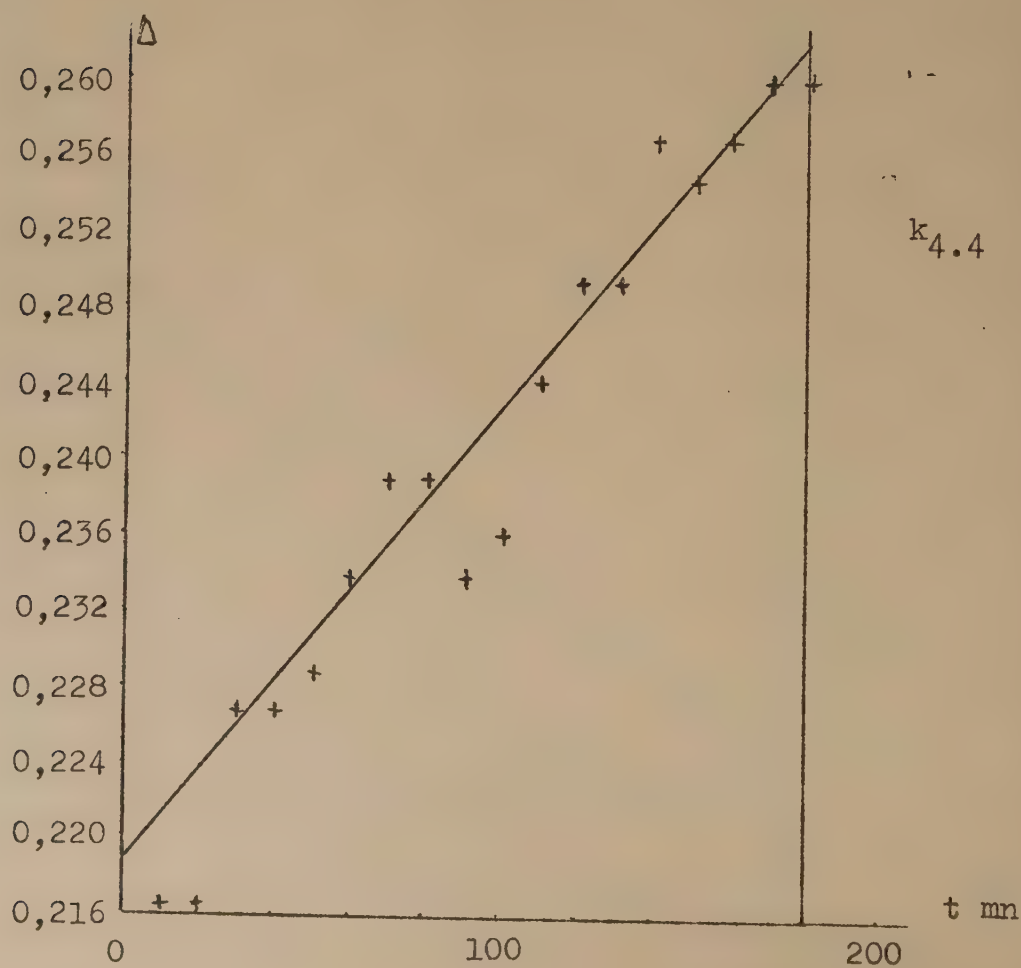
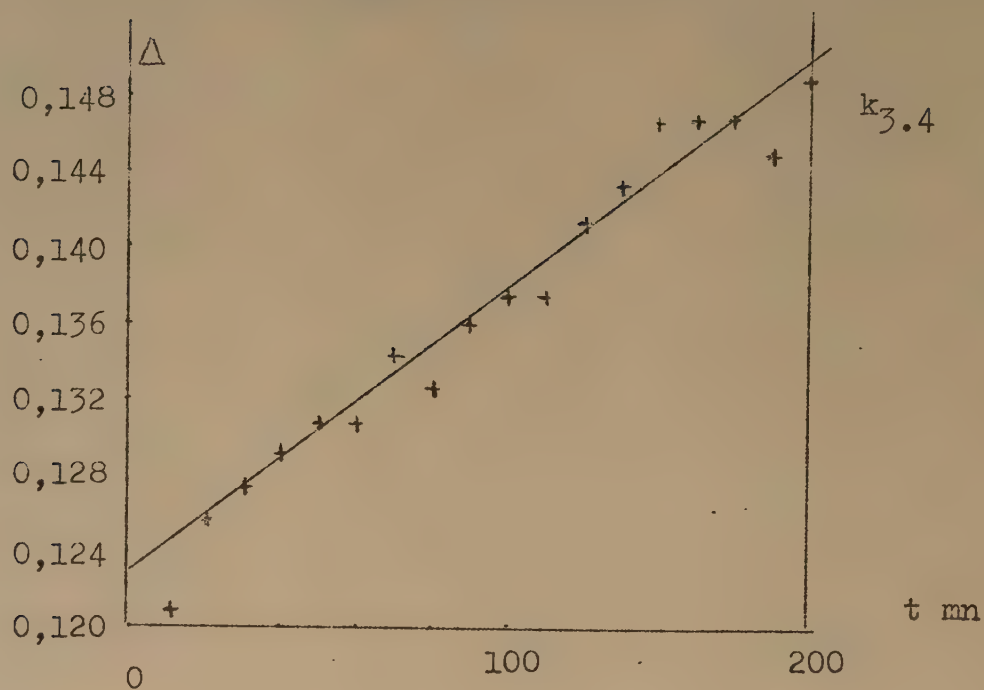


Figure n° 4 (fin)



Pour un même poids d'ether-oxyde et pour des volumes identiques de réactif de coupure, le réactif à 4 % d'acide sulfurique donne une constante de vitesse environ deux fois plus grande que celui à 2 % et le réactif à 3 % donne une constante de vitesse environ une fois et demie plus grande que celui à 2 % d'acide sulfurique.

La vitesse de la réaction semble donc proportionnelle à la concentration en acide sulfurique dans le mélange de coupure. Nous pouvons considérer l'acide sulfurique comme le catalyseur de la réaction.

Faisons maintenant le rapport de ces constantes de vitesse pour des réactifs de coupure contenant un même pourcentage d'acide sulfurique.

Pour un réactif à 2 % d'acide sulfurique nous avons :

$$\frac{k_{4.2}}{k_{2.2}} = 2,07 \quad \frac{k_{3.2}}{k_{2.2}} = 1,45$$

Cette proportionnalité se retrouve aussi pour les autres réactifs.

Ainsi :

$$\frac{k_{4.3}}{k_{2.3}} = 1,99 \quad \frac{k_{3.3}}{k_{2.3}} = 1,35$$

$$\frac{k_{4.4}}{k_{2.4}} = 1,98 \quad \frac{k_{3.4}}{k_{2.4}} = 1,36$$

Dans ce cas les constantes de vitesse semblent proportionnelles au volume du mélange de coupure.

Nous ne pouvons ici établir aucune comparaison possible avec les résultats précédents car le milieu a changé. En effet, on ne peut comparer la coupure d'un même volume d'ether-oxyde par 2 cm³ de réactif et la coupure par 3 ou 4 cm³ de réactif. L'anhy-

drude acétique joue un rôle de solvant quand le volume de réactif augmente.

En considérant ces proportionnalités nous pouvons calculer une valeur moyenne de la constante de vitesse pour chaque groupe d'essais (même volume de réactif de coupure à concentration différente en acide sulfurique).

Nous avons :

$$k_{2.2} = 0,21.10^{-4}$$

$$k_{2.3} = 0,33.10^{-4} = 1.5 \times 0,22.10^{-4}$$

$$k_{2.4} = 0,42.10^{-4} = 2 \times 0,21.10^{-4}$$

$$\underline{k_{2.2_m} = 0,21.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}}$$

$$k_{3.2} = 0,30.10^{-4}$$

$$k_{3.3} = 0,45.10^{-4} = 1.5 \times 0,30.10^{-4}$$

$$k_{3.4} = 0,57.10^{-4} = 2 \times 0,285.10^{-4}$$

$$\underline{k_{3.2_m} = 0,295.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}}$$

$$k_{4.2} = 0,43.10^{-4}$$

$$k_{4.3} = 0,66.10^{-4} = 1,5 \times 0,44.10^{-4}$$

$$k_{4.4} = 0,83.10^{-4} = 2 \times 0,415.10^{-4}$$

$$\underline{k_{4.2_m} = 0,43.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}}$$

En conclusion de cette première étude de la coupure de l'ether méthyl-benzylique nous avons vu que par suite du stade initial de la réaction nous n'avons pu utiliser la méthode de Van't HOFF pour la détermination de l'ordre initial de la réaction

ce procédé nous conduisant à des ordres aberrants. Seule la méthode d'intégration, donnant uniquement des ordres entiers, nous permettrait de conclure que cette coupure obéit à une loi du deuxième ordre dans le second stade de la réaction. Cette même méthode nous a permis de montrer l'influence de l'acide sulfurique comme catalyseur de la réaction.

D'autre part, en désignant par i les volumes du mélange de coupure et par j sa concentration en acide sulfurique, formons pour ces différents essais le rapport

$$10^4 \frac{k_{i,j}}{i,j}$$

Nous avons :

$$10^4 \frac{k_{i,j}}{i,j} = \begin{array}{ll} 0,0525 & (2.2) \\ 0,0500 & (3.2) \\ 0,0538 & (4.2) \\ 0,0550 & (2.3) \\ 0,0500 & (3.3) \\ 0,0550 & (4.3) \\ 0,0525 & (2.4) \\ 0,0467 & (3.4) \\ 0,0519 & (4.4) \end{array}$$

Nous pouvons conclure que $k_{i,j}$ est proportionnel à i,j qui est peu différent de la concentration en acide sulfurique. Nous aurons une valeur moyenne

$$10^4 \frac{k_{i,j_m}}{i,j} = 0,0519$$

Les résultats obtenus nous permettent de préciser quelques points du mécanisme de la réaction. On a toujours admis que les ethers-oxydes, en présence d'ions H^+ , donnent un oxonium qui, par coupure, donne un carbonium et un alcool :





L'étude cinétique de la coupure devrait donc nous permettre de conclure que nous nous trouvons en présence d'une réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ puisque dans le cas de l'ether méthyl-benzylique la réaction d'élimination E_1 ne peut avoir lieu. Or nous trouvons une réaction d'ordre deux : il y a donc une contradiction que nous allons tenter d'expliquer.

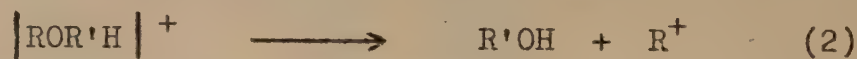
Admettons une première réaction équilibrée :



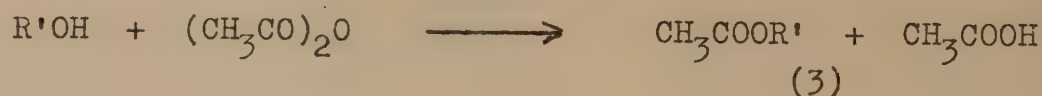
En admettant que cet équilibre s'établit rapidement on a :

$$\left[\left| \text{ROR}'\text{H} \right|^+ \right] = K_1 \left| \text{ROR}' \right| \left| \text{H}^+ \right|$$

en désignant par K_1 la constante de l'équilibre (1). On a ensuite la réaction de coupure de cet oxonium supposée irréversible :



Elle sera suivie de deux réactions :



Si l'on admet que cette dernière réaction est très rapide on a :

$$\frac{d \left| (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \right|}{dt} = -k_3 \left| \text{R}'\text{OH} \right| \left| (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \right| = -k_3 \left| \text{R}'\text{OH} \right| (b - x) \quad (5)$$

C'est précisément cette vitesse que l'on mesure expérimentalement. En effet :

$$\frac{d \left| (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \right|}{dt} = \frac{d(b - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

Or on a trouvé expérimentalement :

$$\frac{dx}{dt} = K[H]^+ (a - x)(b - x) \quad (6)$$

En comparant les équations (5) et (6) nous avons :

$$k_3 [R'OH](b - x) = K[H^+](a - x)(b - x)$$

d'où :

$$[R'OH] = \frac{K}{k_3} [H^+](a - x)$$

Ceci indiquerait que la vitesse de formation de l'alcool R'OH dans la réaction (2) est plus rapide que la vitesse de la réaction d'esterification (3). C'est donc cette réaction qui impose sa vitesse à celle de la coupure de l'ether-oxyde dont l'étude reviendrait à celle de l'esterification par l'anhydride acétique de l'alcool formé par coupure de l'ion oxonium $[ROR'H]^+$.

D'autre part, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en alcool R'OH, elle-même proportionnelle à $[ROR'H^+]$. Or

$$[ROR'H^+] = K_1 [H^+](a - x)$$

la constante K_1 étant celle de l'équilibre



Elle dépend donc de la basicité de l'ether-oxyde ROR'.

Finalement la constante de vitesse K de

$$\frac{dx}{dt} = K[H^+](a - x)(b - x)$$

est proportionnelle à la fois à K_1 , constante de basicité de ROR' et à k_3 constante de la réaction d'esterification de R'OH.

Ainsi il serait possible d'admettre une réaction S_N1 , pour la coupure des ethers-oxydes, réaction qui serait masquée par la réaction d'esterification de l'alcool formé. Quoiqu'il en soit il paraît prématuré de conclure. Une conclusion plus certaine

nécessite des études qui seront reprises dans le laboratoire. Il serait en particulier intéressant de prendre dans l'ether-oxyde ROR' , un radical $R-O$ optiquement actif qui pourrait donner un carbonium R^+ , lequel se racémiserait plus ou moins complètement dans une réaction S_N1 alors qu'il donnerait une inversion de configuration pour une réaction S_N2 .

Dans l'attente de ces résultats nous admettrons dans la suite de notre étude que l'on a formation d'un carbonium et donc une réaction S_N1 .

Nous allons maintenant vérifier les résultats obtenus pour la coupure de l'ether méthyl-benzylique par l'étude de celle de l'ether diisopropylique.

2 - ETHER DIISOPROPYLIQUE

Nous avons opéré à 26° sur des échantillons identiques (0,72 g d'ether-oxyde) auxquels nous avons ajouté 2 et 3 cm^3 de mélange de coupure contenant 2, 3 et 4 % d'acide sulfurique pur dans l'anhydride acétique.

Le tableau III donne les pourcentages de coupure pour ces différents essais.

Le tableau III montre que le début de la réaction de coupure de l'ether diisopropylique diffère de celui de l'ether méthyl-benzylique car au temps zéro la coupure est nulle. L'intervalle de temps pendant lequel la vitesse augmente rapidement dure une centaine de minutes puis elle varie peu en fonction du temps.

En ne tenant pas compte de ce stade initial nous avons calculé l'ordre de la réaction par la méthode d'intégration. Nous avons trouvé pour l'ordre deux les mêmes concordances que pour l'ether méthyl-benzylique. Comme précédemment la courbe :

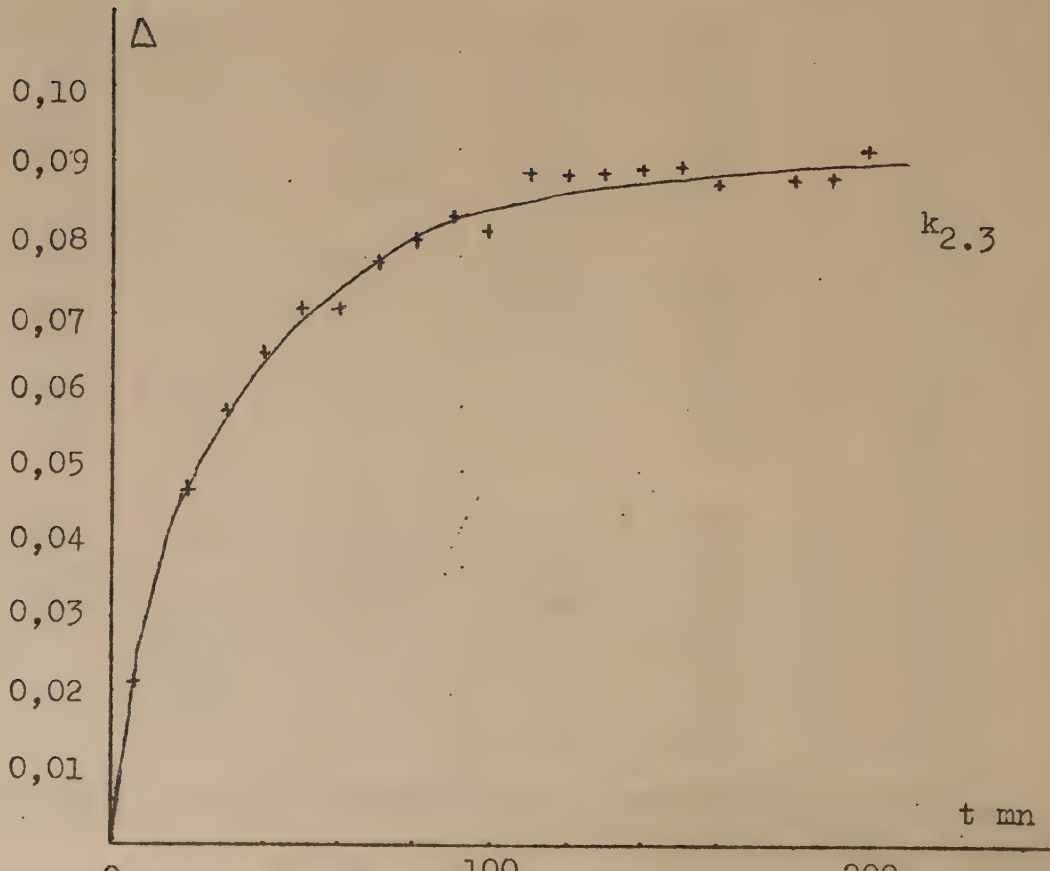
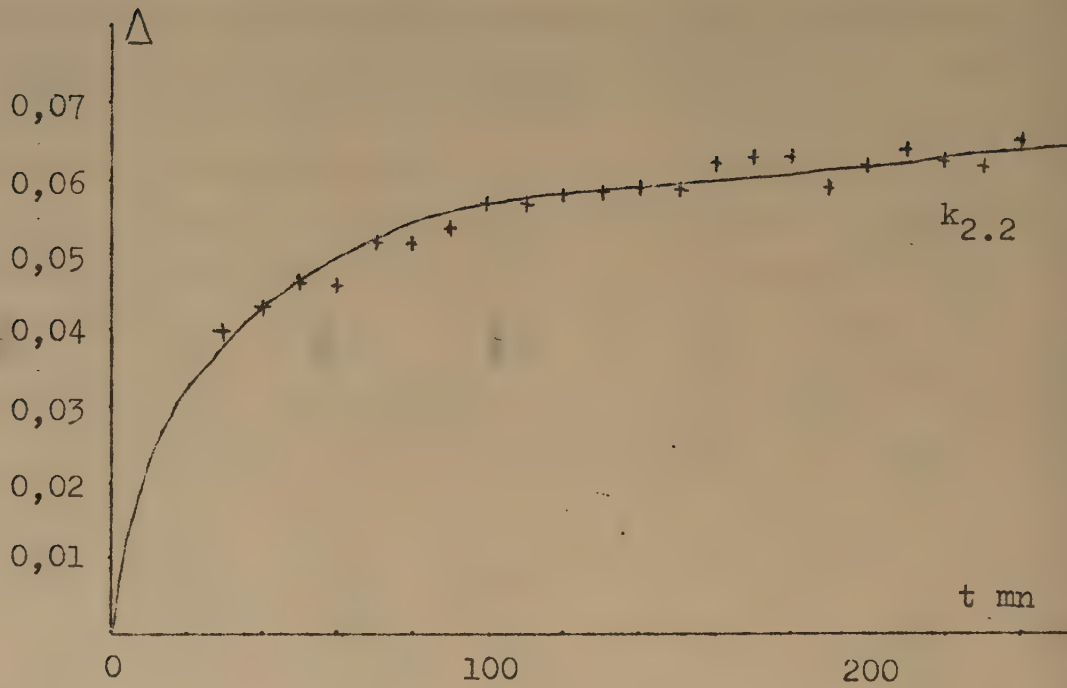
$$\Delta = \log(1 - pa/100b) - \log(1 - p/100) = f(t)$$

est une droite qui ne passe pas par l'origine par suite du début

TABLEAU III

	Réactif à 2 % de SO_4H_2	Réactif à 3 % de SO_4H_2			Réactif à 4 % de SO_4H_2	
^aROR (mole/l)	2,31	2,31	2,31	1,735	2,31	1,735
$^b(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (mole/l)	7,15	7,13	7,13	8,05	7,13	8,02
temps	$p_{2.2}$	$p_{2.3}$	$p_{2.3}$	$p_{3.3}$	$p_{2.4}$	$p_{3.4}$
0 mn	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2
5		6,8	6,9	11,3	7,5	15,6
10			9,6	15,5		19,6
15			11,1	16,8		28,2
20		14,3	13,3	23,1	14,5	30,2
30	12,5	17,2	15,5	24,3	16,5	
40	13,3	19,1	17,3	26,4	18,5	34,7
45						34,2
50	14,2	20,6	17,5	27,7	19,3	34,6
60	14,2	20,6	18,3	31,1	19,1	35,5
70	15,7	22,2	21,1	32,0	20,0	37,9
80	15,7	22,9	21,7	33,1	19,6	40,0
90	16,2	23,7	21,3	33,0	21,0	40,6
100	17,1	23,1	22,1	35,4	21,5	41,8
105						41,8
110	17,1	24,9	21,5	36,1	21,0	41,8
120	17,4	25,0	22,1	36,1	21,4	42,4
130	17,5	25,0		35,6	21,0	42,2
135						42,8
140	17,7	25,2	22,4	36,4	21,7	42,9
150	17,6	25,3	21,4	36,6	21,6	41,8
160	18,5	24,7	22,6	35,9	22,2	42,7
165						42,8
170	18,7		24,6	37,2	22,6	
180	18,6	24,8	23,7	36,7	22,4	43,2
190	17,7	24,9	23,3		22,0	43,4
200	18,3	25,8	23,9	37,3	22,3	43,7
210	18,8			36,9		
220	18,8			38,8		
230	18,3			38,6		
240	19,1			37,8		

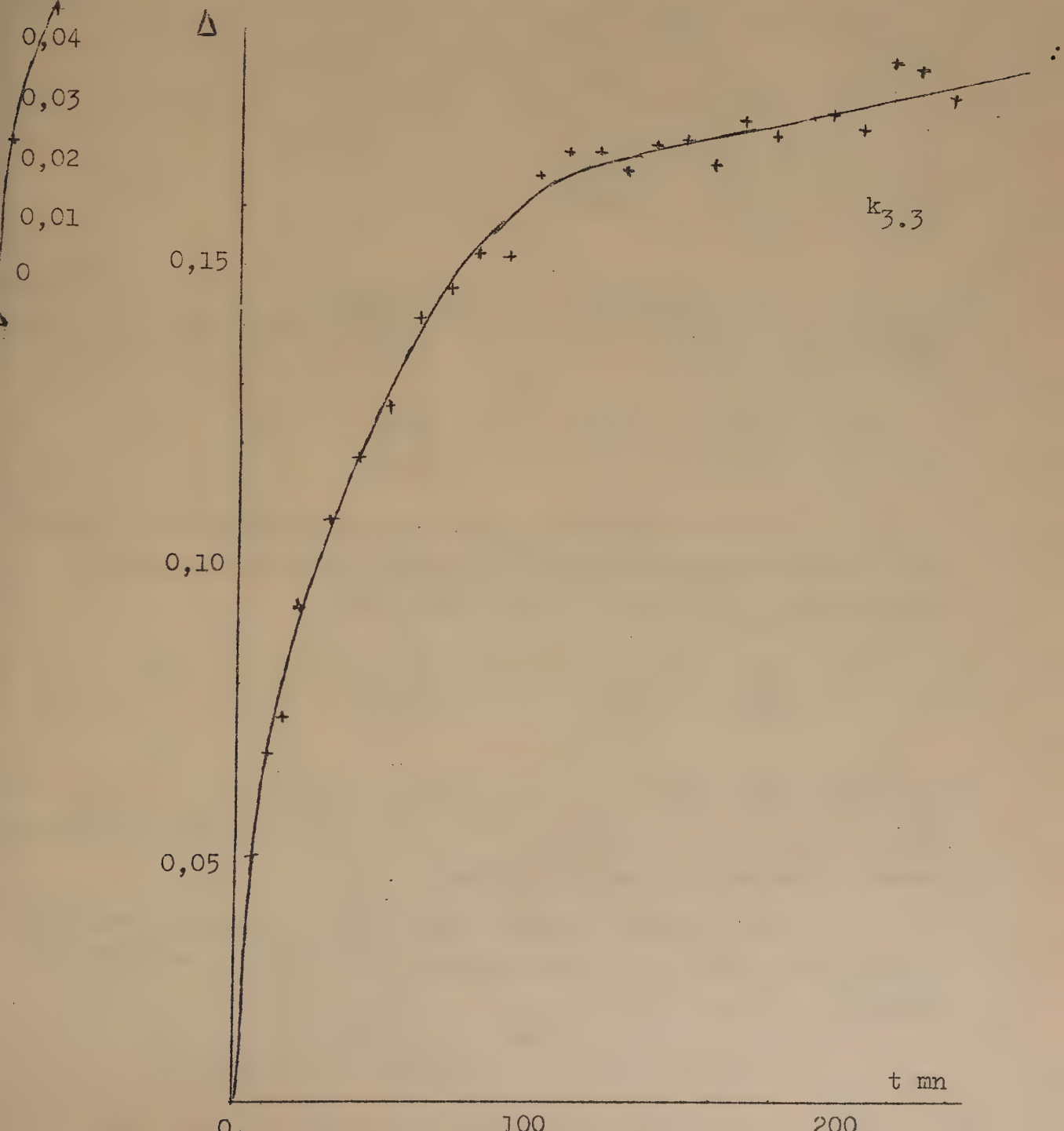
Figure n° 5



0 100 200 t mn

0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0

Figure n° 5 (fin)



rapide de la réaction (figure n° 5).

Nous avons trouvé comme constantes de vitesse :

$$\begin{aligned}
 k_{2.2} &= 0,18.10^{-4} & (\text{mole/l})^{-1} \text{ mn}^{-1} \\
 k_{2.3} &= 0,26.10^{-4} & " \\
 &= 0,27.10^{-4} & " \\
 k_{3.3} &= 0,385.10^{-4} & " \\
 k_{2.4} &= 0,35.10^{-4} & " \\
 k_{3.4} &= 0,525.10^{-4} & "
 \end{aligned}$$

Nous retrouvons ici l'influence de l'acide sulfurique comme catalyseur de la réaction de coupure. Nous avons en effet :

$$\frac{k_{2.3}}{k_{2.2}} = 1.47 \qquad \frac{k_{2.4}}{k_{2.2}} = 1.94$$

Formons aussi les rapports des constantes de vitesse pour des volumes différents de réactif de coupure contenant des pourcentages identiques d'acide sulfurique :

$$\frac{k_{3.3}}{k_{2.3}} = 1.45 \qquad \frac{k_{3.4}}{k_{2.4}} = 1.50$$

Mais ici aussi nous ne pouvons encore conclure car le milieu réactionnel a changé et l'anhydride acétique joue le rôle de solvant quand le volume du réactif augmente.

Nous pouvons calculer une valeur moyenne de ces constantes de vitesse pour des volumes identiques de réactif de coupure :

$$k_{2.2} = 0,18.10^{-4}$$

$$k_{2.3} = 0,26.10^{-4} = 1,5 \cdot 0,17.10^{-4}$$

$$= 0,27.10^{-4} = 1,5 \cdot 0,18.10^{-4}$$

$$k_{2.4} = 0,35.10^{-4} = 2 \cdot 0,175.10^{-4}$$

$$\underline{k_{2.2_m} = 0,18.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}}$$

$$k_{3.3} = 0,385.10^{-4} = 1,5 \cdot 0,26.10^{-4}$$

$$k_{3.4} = 0,525.10^{-4} = 2 \cdot 0,26.10^{-4}$$

$$\underline{k_{3.2_m} = 0,26.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}}$$

Par conséquent comme pour la coupure de l'ether méthyl-benzylique nous trouvons que celle de l'ether diisopropylique suit une cinétique du second ordre après le stade initial de la réaction : mais pour ce dernier ether-oxyde il dure une centaine de minutes alors qu'il n'en demandait qu'une dizaine pour l'ether méthyl-benzylique.

3 - AUTRES ETHERS-OXYDES BENZYLIQUES

Nous avons coupé à 26° l'ether isopropyl-benzylique par l'anhydride acétique contenant 4 % d'acide sulfurique pur et les ethers allyl et benzyl-benzyliques avec un réactif à 5 % du même acide.

Le tableau IV donne les pourcentages de coupure pour ces différents essais.

En calculant, comme précédemment, les coefficients de vitesse pour une réaction du second ordre nous obtenons (figure n° 6) :

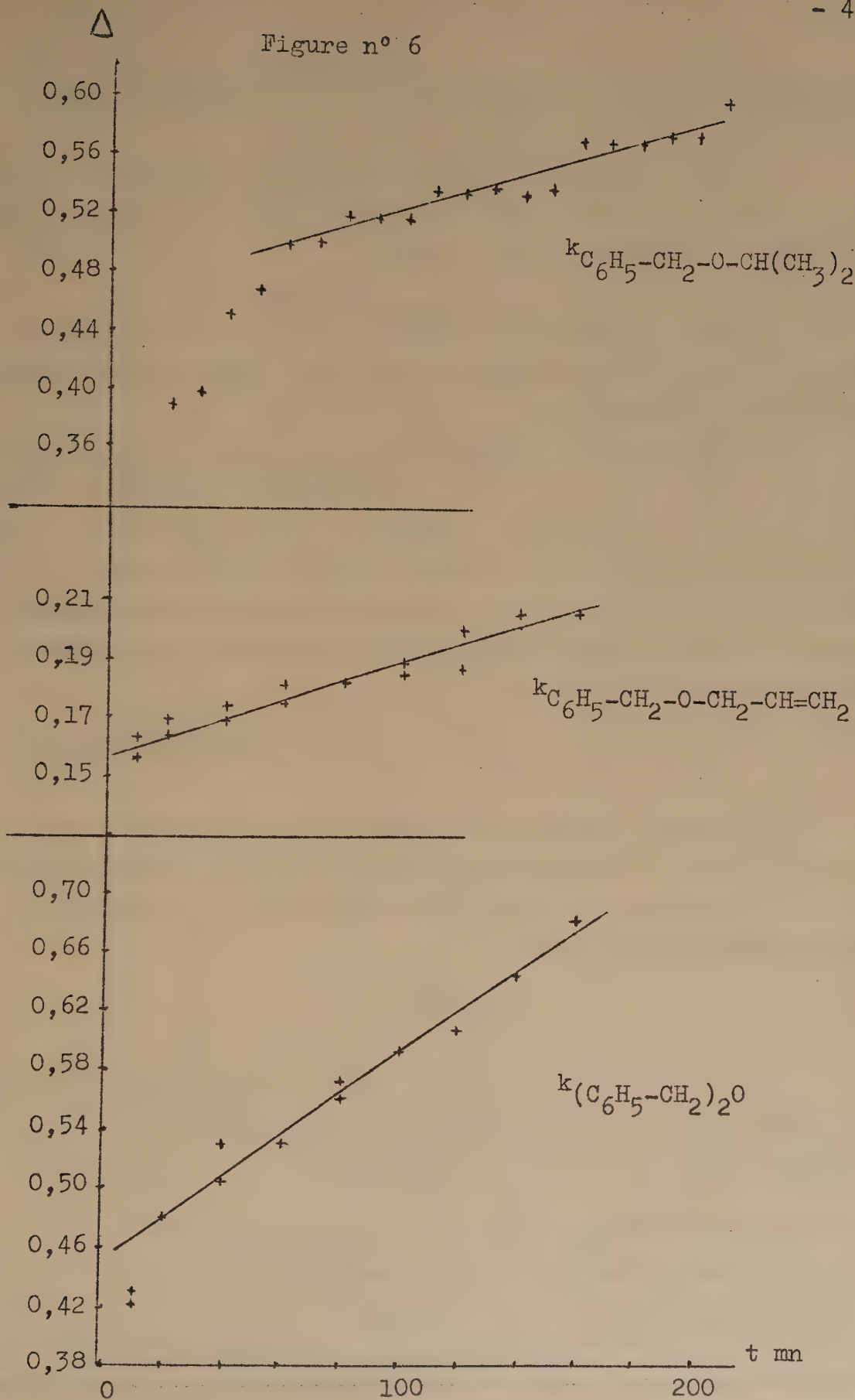
$$C_6H_5-CH_2-O-CH(CH_3)_2 \quad k_{4.4} = 0,20.10^{-3} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$C_6H_5-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2 \quad k_{2.5} = 0,175.10^{-3} \quad "$$

TABLEAU IV

ETHERS				
temps	isopropyl- benzylique	temps	allyl- benzylique	dibenzylique
mn	p _{4.4}	mn	p _{2.5}	p _{2.5}
	a = 1,24 b = 8,44 (mole/l)		a = 2,51 b = 6,42 (mole/l)	a = 1,97 b = 6,42 (mole/l)
0	4,6	0	22,4	24,9
10	57,5		24,2	25,25
20	62,0	10	42,0	69,6
30	63,7		42,8	70,3
40	68,0	20	42,6	74,0
50	69,4		43,8	
60	71,6	25	42,0	
70	71,7	40	44,6	76,9
80	72,9		43,8	75,3
90	72,9	60	45,1	76,9
100	72,9		45,6	77,5
110	74,1	80	46,1	79,4
120	74,0		46,1	78,6
130	74,2	100	46,6	80,5
140	73,9		47,2	80,5
150	74,2	120	48,2	81,1
160	76,2		48,7	81,1
170	76,2	140	49,2	82,6
180	76,2		49,7	82,6
190	76,4	160	49,9	84,0
200	76,4			84,0
210	77,8			

Figure n° 6





Nous pouvons comparer la constante de vitesse $k_{4.4}$ du premier ether-oxyde avec celle correspondante de l'ether méthyl-benzylique qui, à 26°, a pour valeur :

$$k_{4.4} = 0,83.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

L'ether isopropyl-benzylique se coupe donc plus rapidement que l'ether méthyl-benzylique.

Pour les deux autres ethers-oxydes les essais ont été effectués avec 2 cm³ de réactif à 5 % d'acide sulfurique. La détermination du coefficient de vitesse correspondant pour l'ether méthyl-benzylique n'a pas été faite mais on peut obtenir $k_{2.5}$ à partir de $k_{2.2}$, $k_{2.3}$ ou $k_{2.4}$ puisqu'on a trouvé une proportionnalité de k par rapport au catalyseur. On a donc pour l'ether méthyl-benzylique :

$$k_{2.5} = 2,5 \times k_{2.2} = 0,525.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

On voit donc une accélération de la coupure des ethers allyl et benzyl-benzyliques par rapport à l'ether méthyl-benzylique.

Le tableau V donne les constantes de vitesse pour ces ethers-oxydes benzyliques.

TABLEAU V

	$k_{2.5} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$	$k_{4.4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$	$0,525.10^{-4}$	$0,83.10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CH(CH}_3)_2$		$0,20.10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	$0,175.10^{-3}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$	$0,69.10^{-3}$	

En comparant ces résultats nous avons dans l'ordre de facilité de coupure pour les radicaux fixés au radical benzoxy :

benzyle > allyle > méthyle
et isopropyle > méthyle

Remarques :

1 - Cette comparaison est un peu arbitraire car les milieux ne sont pas identiques. En effet le mélange de 1,15 g d'ether méthyl-benzylique et de 2 cm³ de réactif n'est pas tout-à-fait comparable au mélange de 0,72 g d'ether isopropyl-benzylique et de 2 cm³ de réactif car les constantes diélectriques des ethers-oxydes ne sont pas égales.

2 - On sait que le radical isopropyle a un effet inducteur plus important que celui du radical méthyle. On peut donc dire que l'ether isopropyl-benzylique est plus basique que l'ether méthyl-benzylique. On a admis que la vitesse de coupure est proportionnelle à k_3 (constante de vitesse d'esterification de l'alcool R'OH) et K_1 (constante de basicité des ethers-oxydes). Dans le cas où nous avons :

$V_{\text{isopropyl-benzylique}} > V_{\text{méthyl-benzylique}}$

c'est-à-dire $k_{\text{isopropyle}} > k_{\text{méthyle}}$

on a :

$k_{3\text{isopropyle}} < k_{3\text{méthyle}}$

Mais par contre $K_{1\text{isopropyle}} > K_{1\text{méthyle}}$

La variation de K_1 pour l'ether isopropyl-benzylique serait supérieure à celle de K_1 pour l'ether méthyl-benzylique.

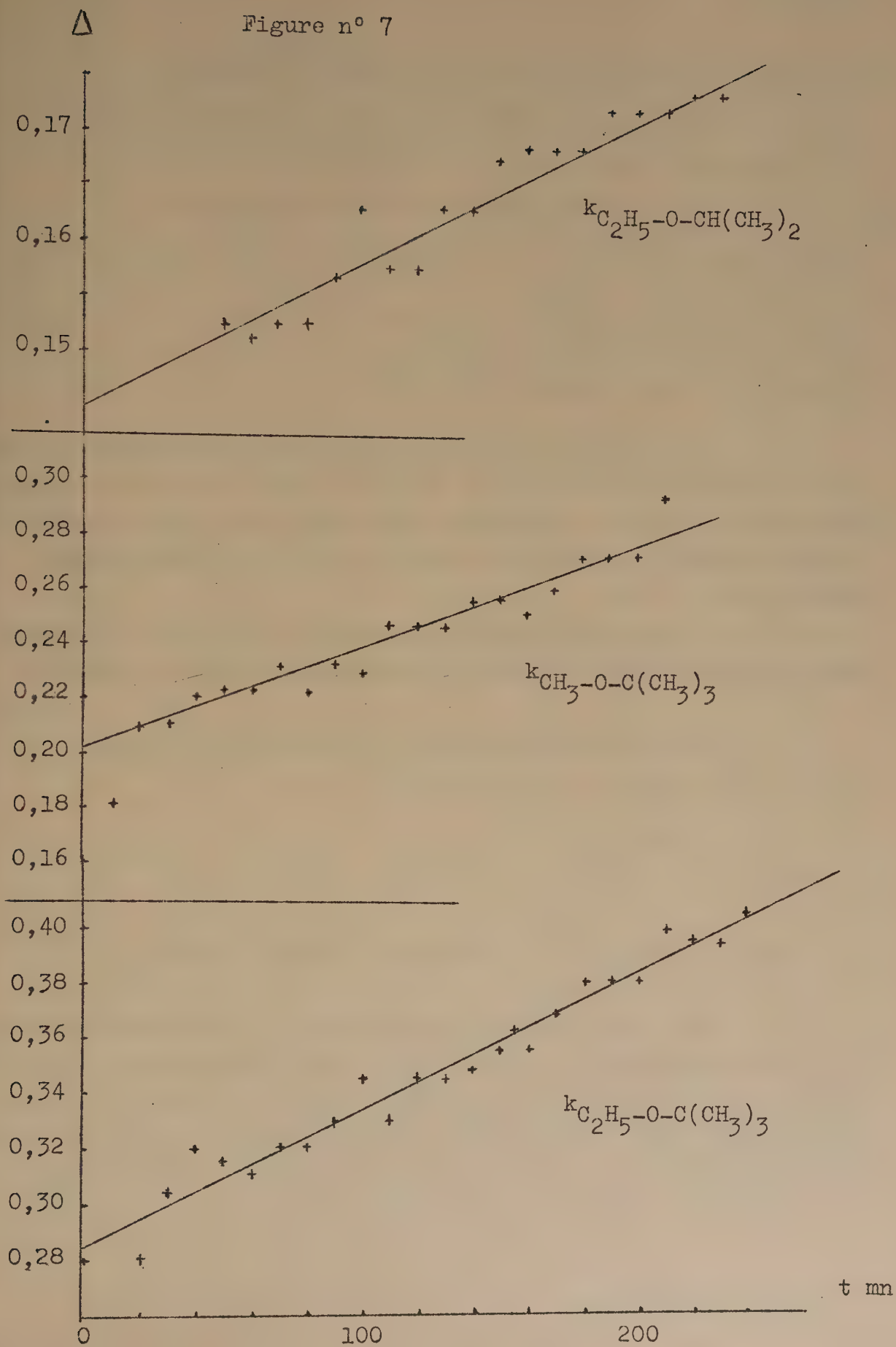
4 - AUTRES ETHERS-OXYDES SATURES ET RAMIFIES

Nous avons coupé les ethers éthyl-isopropylique, méthyl et éthyl-ter-butyliques, à 26°, par une solution à 4 % d'acide sulfurique pur dans l'anhydride acétique. Le tableau VI donne les

TABLEAU VI

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH(CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C(CH}_3)_3$
$^a\text{ROR'}$	1,625 (mole/l)	1,665 (mole/l)	1,44 (mole/l)
$^b(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	8,44 (mole/l)	8,44 (mole/l)	8,44 (mole/l)
temps (mn)	$p_{4.4}$	$p_{4.4}$	$p_{4.4}$
0	3,9	4,1	12,5
10	29,1	39,1	49,95
20	30,0	43,45	52,2
30	28,7	43,6	54,95
40	28,4	45,0	56,7
50	34,25	45,35	56,3
60	34,0	45,3	55,7
70	34,3	46,5	56,7
80	34,3	45,1	56,7
90	35,0	46,6	57,7
100	36,0	46,2	59,3
110	35,1	48,55	57,7
120	35,1	48,55	59,3
130	36,0	48,4	59,3
140	36,0	49,7	59,6
150	36,8	49,7	60,3
160	37,0	49,1	60,3
170	37,0	50,2	61,55
180	37,0	51,8	62,7
190	37,6	51,8	62,7
200	37,6	51,8	62,7
210	37,6	54,2	64,4
220	37,8		64,1
230	37,8		63,9
240			64,9

Figure n° 7



pourcentages de coupure pour ces différents essais.

Nous avons calculé comme précédemment les coefficients de vitesse pour une réaction du second ordre (figure n° 7).

Nous trouvons les constantes suivantes :

$$\text{CH}_3\text{-O-CH(CH}_3)_2 \quad k_{4.4} = 0,44 \cdot 10^{-4} \quad (\text{mole/l})^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3 \quad k_{4.4} = 0,12 \cdot 10^{-3} \quad "$$

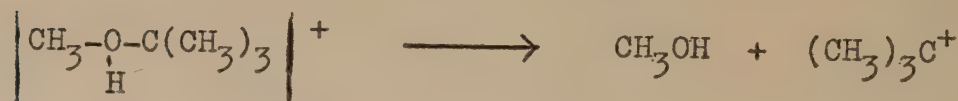
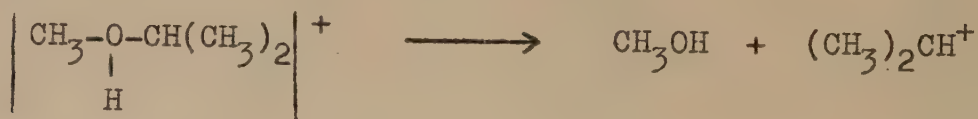
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C(CH}_3)_3 \quad k_{4.4} = 0,16 \cdot 10^{-3} \quad "$$

Nous pouvons reprendre ici la même discussion que pour les ethers-oxydes benzyliques. Pour les ethers-oxydes ter-butyliques le radical éthoxy se coupe plus facilement que le radical méthoxy ce qui confirme les résultats donnés pour les ethers-oxydes benzyliques.

Il est intéressant de comparer la coupure des ethers méthyl-isopropylique et méthyl-ter-butylique. Nous trouvons :

$$v_{\text{méthyl-isopropylique}} < v_{\text{méthyl-ter-butylique}}$$

A l'un des stades de la réaction nous avons :



Nous avons donc un coefficient k_3 identique pour chacune des réactions. La vitesse de la réaction dépendra alors de la basicité des ethers-oxydes. L'ether méthyl-ter-butylique étant plus basique que l'ether méthyl-isopropylique, il se coupera plus rapidement que lui : c'est ce que montrent les expériences.

B - COUPURES PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE CATALYSEES PAR L'ACIDE
SULFURIQUE DANS UN MILIEU CONTENANT DES PROPORTIONS CROIS-
SANTES D'ACIDE ACETIQUE

Pour des raisons de commodité pratique nous avons com-
mencé notre étude de la coupure de l'ether méthyl-benzylique par
l'anhydride acétique contenant de l'acide sulfurique commercial à
94,8 %. L'utilisation d'acide sulfurique pur, comme catalyseur,
nous a montré que l'acide acétique libéré par l'hydrolyse de l'an-
hydride acétique a une influence importante que nous avons étudiée.

1 - Acide sulfurique technique (94,8 %)

Nous avons fait réagir 1,13 g d'ether méthyl-benzylique
et les mêmes quantités de réactif contenant la même concentration
en acide sulfurique que précédemment. La présence de 5,2 % d'eau
dans cet acide sulfurique conduit par hydrolyse de l'anhydride
acétique à une certaine quantité d'acide acétique que nous avons
évaluée à :

0,365 %	pour un réactif à 2 % d'acide sulfurique
0,548 %	" : 3 % "
0,730 %	" : 4 % "

Le tableau VII donne les pourcentages de coupure pour
les neuf essais effectués.

La figure n° 8 donne trois courbes $p = f(t)$ pour les
essais effectués avec un réactif contenant 3 % d'acide sulfurique
technique.

Comme pour les réactions catalysées par l'acide sulfu-
rique pur nous n'avons pu déterminer l'ordre initial de la réac-
tion. Comme précédemment la méthode d'intégration nous a permis de
déterminer l'ordre de la réaction que nous avons trouvé toujours
égal à deux. Nous avons aussi calculé les coefficients de vitesse
(figure n° 9).

TABLEAU VII

		Réactif à 2 % de SO_4H_2			Réactif à 3 % de SO_4H_2		
		$p_{2.2}$	$p_{3.2}$	$p_{4.2}$	$p_{2.3}$	$p_{3.3}$	$p_{4.3}$
a_{ROR}	mole/l	2,94	2,235	1,80	2,94	2,235	1,80
$b(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	mole/l	6,645	7,585	8,13	6,61	7,535	8,085
$t =$	0 mn	7,8	11,6	11,2	10,5	15,4	15,3
	5	14,8	20,5	27,9	19,1	29,8	39,3
	10	15,5		27,9	19,5		39,3
	15				19,1	30,0	39,3
	20	15,5	20,8	28,9	20,1	28,6	39,7
	30				20,1	29,3	40,3
	40	16,2	21,1	29,3	20,9	31,4	40,0
	50				20,5	31,05	40,3
	60	17,3	22,0	30,0	20,5	31,8	42,0
	70				20,5	32,1	41,3
	80	16,2	22,6	30,7	21,2	32,5	43,0
	90				21,2	31,4	43,4
	100	17,3	23,2	31,7	20,9	32,5	43,4
	110				21,6	33,2	43,7
	120	16,9	24,3	32,4	22,3	33,2	45,1
	130				21,9	33,9	44,7
	140	18,0	24,0	32,8	22,3	33,9	45,1
	150				23,0	34,3	44,7
	160	18,3	24,9	33,5	23,3	34,3	45,4
	170				23,3	34,3	46,1
	180	19,0	25,2	33,5	23,7		

TABLEAU VII (fin)

	Réactif à 4 % de SO_4H_2		
	$p_{2.4}$	$p_{3.4}$	$p_{4.4}$
a_{ROR} mole/l	2,940	2,235	1,800
$b_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}$ mole/l	6,570	7,485	8,030
$t = 0$ mn	8,2	18,2	18,3
5	18,8	32,1	51,9
10	19,1	34,2	51,6
20	19,4	34,2	51,6
30	19,8	33,2	53,0
40	20,5	34,2	53,4
50	20,5	35,7	
60	21,2	34,2	53,8
70	21,2	36,0	53,8
80	21,2	36,0	55,6
90	21,9	36,7	55,6
100	22,3	35,7	53,8
110	22,6	36,7	55,6
120	23,0	37,1	56,0
130	23,3	39,2	56,7
140	23,7	38,7	56,7
150	24,0	39,9	
160	24,0	40,6	57,5
170	24,7	40,6	
180	25,1		

p %

- 50 -

40

$$p_{2.3} = f(t)$$

30

$$p_{3.3} = f(t)$$

20

$$p_{3.4} = f(t)$$

10

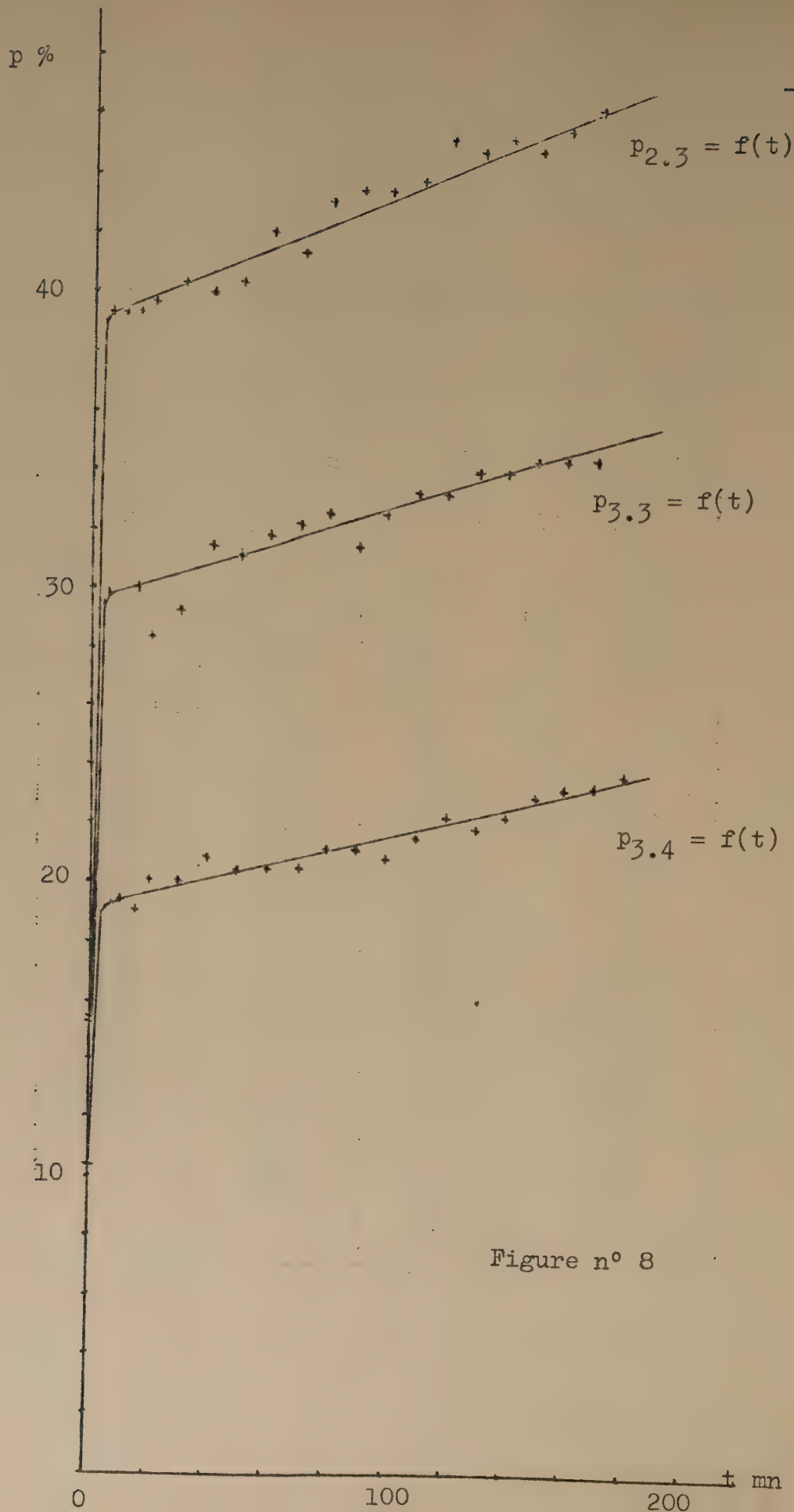
Figure n° 8

0

100

200

t mn



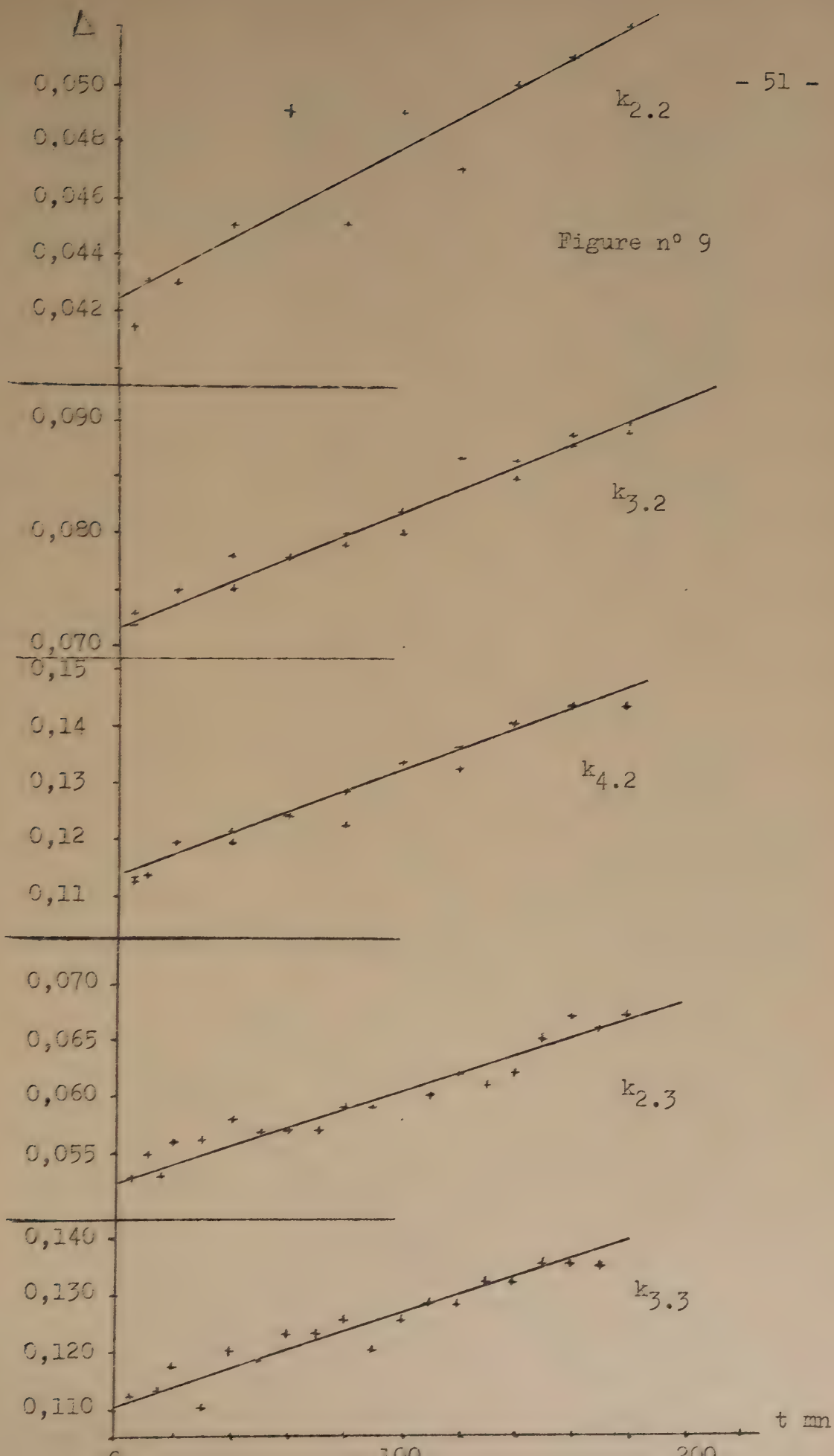
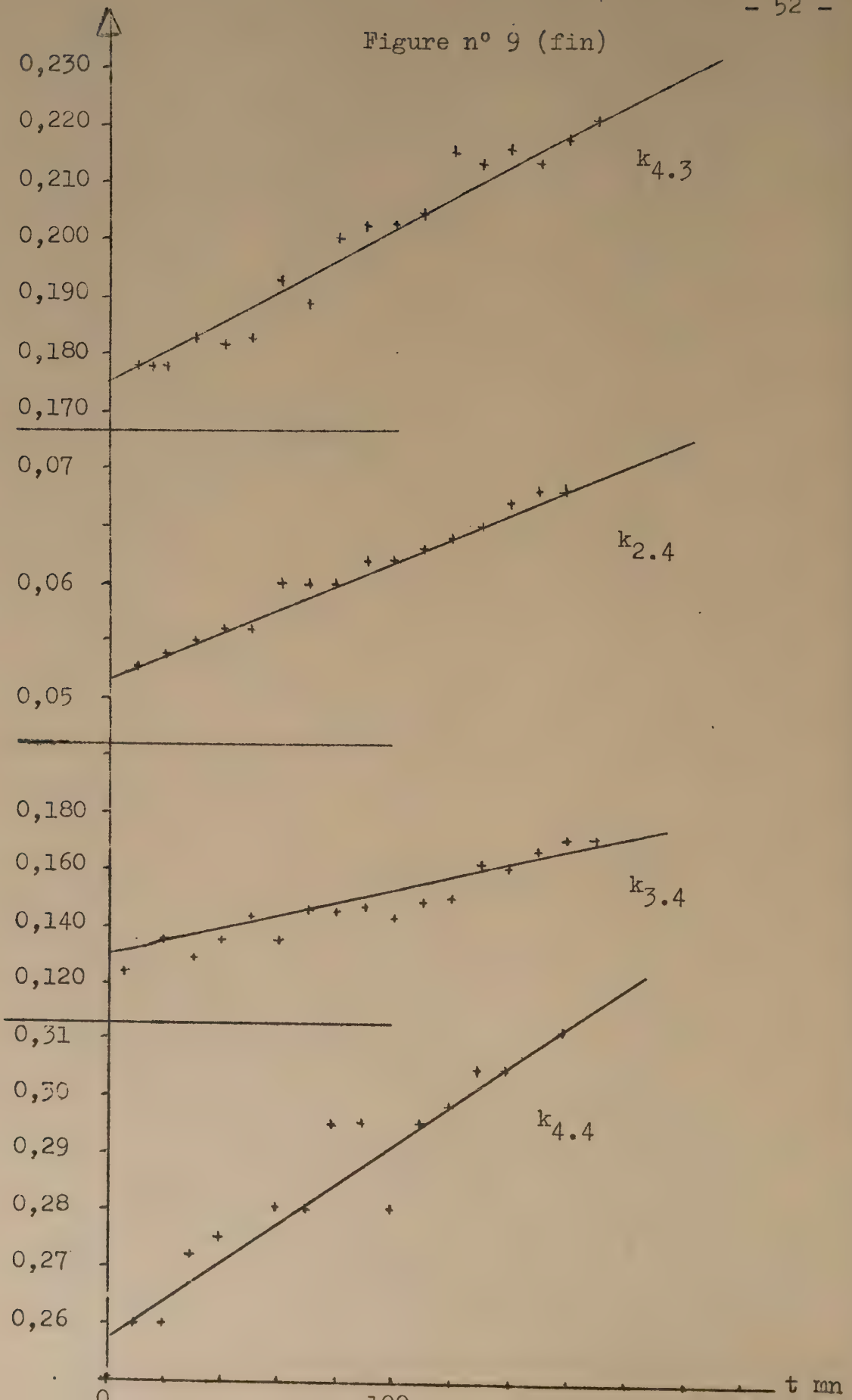


Figure n° 9 (fin)



Ils ont pour valeur :

$$k_{2.2} = 0,375 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$k_{3.2} = 0,55 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{4.2} = 0,73 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{2.3} = 0,545 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{3.3} = 0,84 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{4.3} = 1,04 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{2.4} = 0,75 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{3.4} = 1,07 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{4.4} = 1,33 \cdot 10^{-4} \quad "$$

En faisant le rapport de ces constantes pour des volumes identiques de réactif de coupure à des concentrations différentes en acide sulfurique on conclut comme précédemment, à l'influence de l'acide sulfurique comme catalyseur, ce qui permet de calculer quelques valeurs moyennes des constantes de vitesse. On a :

$$k_{2.2_m} = \frac{\frac{k_{2.2}}{1} + \frac{k_{2.3}}{1,5} + \frac{k_{2.4}}{2}}{3}$$

$$k_{2.2_m} = 0,37 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$k_{2.3_m} = 0,55 \cdot 10^{-4} \quad "$$

$$k_{2.4_m} = 0,695 \cdot 10^{-4} \quad "$$

Les rapports de ces constantes de vitesse pour des concentrations identiques en catalyseur et des volumes différents de réactif de coupure, donnent les mêmes proportionnalités que celles trouvées pour les éthers méthyl-benzylique et diisopropylique avec

l'acide sulfurique pur. Mais, à ce moment, ainsi que nous l'avons vu précédemment, on ne peut comparer entre eux des volumes différents de réactif de coupure pour des concentrations identiques en catalyseur car lorsque le volume de réactif utilisé augmente, l'anhydride acétique joue un rôle de solvant.

En comparant les constantes de vitesse trouvées pour l'ether méthyl-benzylique avec l'acide sulfurique pur ($k_{2.2} = 0,21.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$) et technique ($k_{2.2} = 0,37.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$) on constate l'influence que peut avoir une faible quantité d'acide acétique dans le milieu réactionnel. Nous tenterons plus tard de donner une explication de ce phénomène.

2 - Coupure par des réactifs contenant des proportions

croissantes d'acide acétique

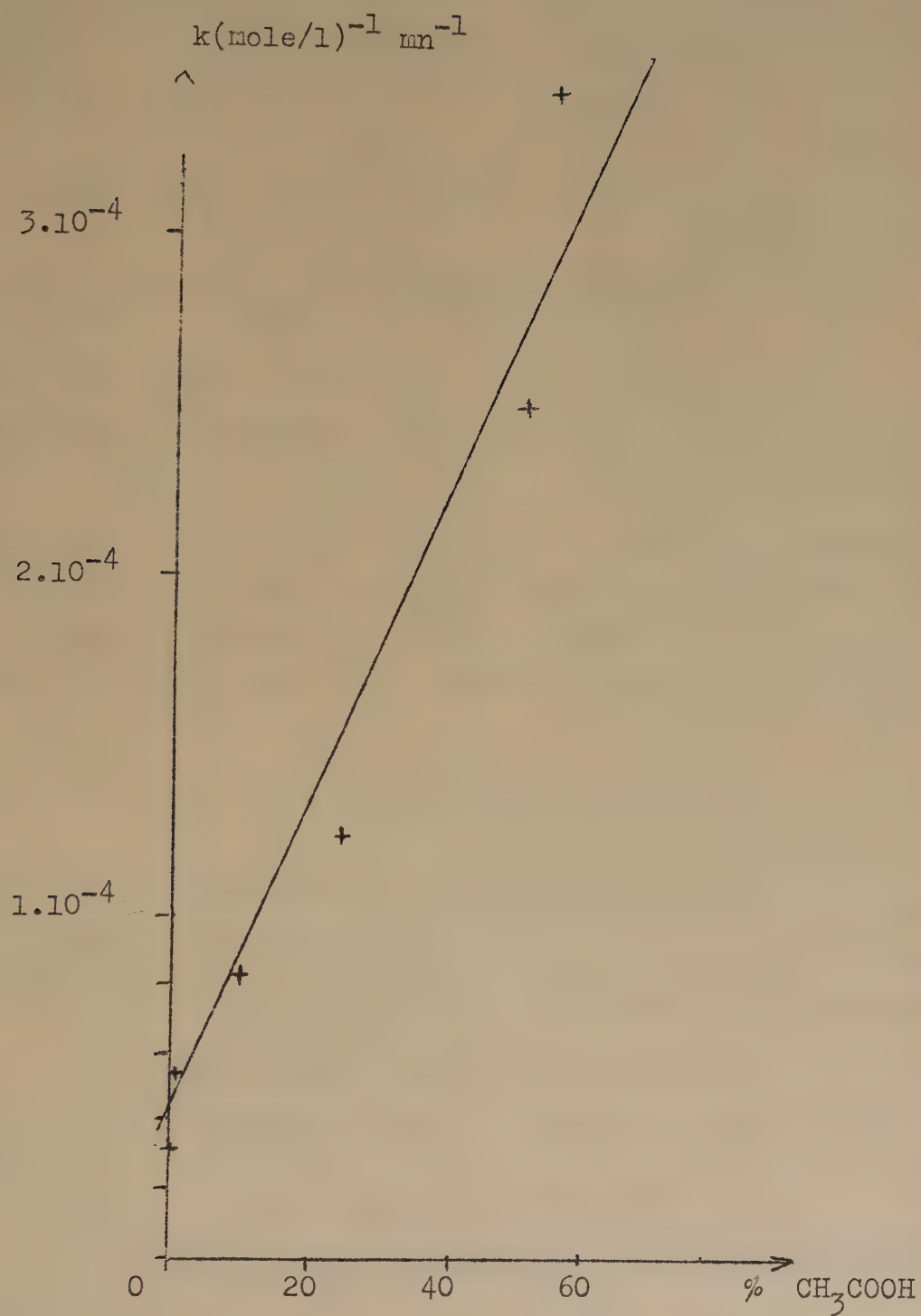
Nous avons coupé à 26° 1,13 g d'ether méthyl-benzylique par 2 cm³ de réactif contenant de 10 à 57 % d'acide acétique et 3 % d'acide sulfurique. En calculant comme précédemment les coefficients de vitesse pour l'ordre deux, nous avons trouvé des valeurs de ces constantes que nous portons sur le graphique suivant (figure n° 10) qui donne la valeur de $k_{2.3}$ en fonction du pourcentage d'acide acétique.

Cette courbe nous permet de voir l'influence de l'acide acétique sur la vitesse de la réaction de coupure. Cette comparaison est malgré tout un peu arbitraire car dans chacune de ces expériences les milieux sont différents ; en effet, chaque fois que la concentration en anhydride acétique diminue celle en acide acétique augmente.

Quoiqu'il en soit, de très faibles quantités d'acide acétique peuvent rendre la réaction plus rapide. Ceci ne peut être expliqué par le mécanisme proposé plus-haut : celui-ci doit être complété.

Nous avons admis que l'ion carbonium R⁺ restait sous cette forme. Il est plus vraisemblable qu'il peut réagir avec les

Figure n° 10



divers composés présents dans le milieu : l'ion SO_4H^- ou l'acide acétique.



Le sulfate acide serait ensuite attaqué au contact de l'acide acétique.



Rappelons que cet acide peut provenir soit du milieu initial, soit de l'acétylation de l'alcool R'OH par l'anhydride acétique. La réaction (3) est d'autant plus rapide qu'il y a plus d'acide acétique, et l'acide sulfurique est ainsi libéré plus rapidement. Le rôle de l'acide acétique serait donc d'augmenter la concentration en acide sulfurique libre par une réaction avec le sulfate acide. L'action de l'acide acétique reviendrait donc à augmenter la concentration du catalyseur et par là même, la vitesse de la réaction.

3 - Etude du stade initial

Nous avons pensé que le démarrage rapide de la coupure des éthers-oxydes s'expliquait par une réaction exothermique, mais l'élévation initiale de température, de l'ordre de 10 à 15°, est trop faible pour expliquer ce phénomène.

En considérant la suite des réactions :



nous avons pensé qu'il se produisait une réaction :



Pour cela, compte tenu de la concentration en acide sulfurique pur et technique pour chacun des essais de coupure de l'ether méthyl-benzylque, nous avons pu constater que la réaction

qui disparaît initialement pour donner le sulfate acide SO_4HR et nous avons comparé la valeur trouvée avec celle obtenue pour les dosages effectués immédiatement après le mélange des réactifs, soit sensiblement au temps zéro.

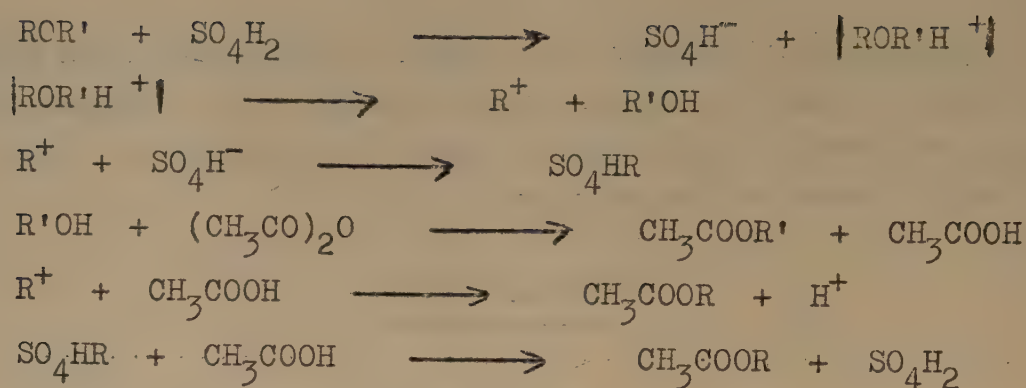
TABLEAU VIII

	SO_4HR théorique	Consommation initiale d'ether-oxyde	
		SO_4H_2 pur	SO_4H_2 technique
p _{2.2}	4,8	6,1	7,8
p _{3.2}	7,2	6,7	11,6
p _{4.2}	9,6	10,5	11,2
p _{2.3}	7,2	6,6	10,5
p _{3.3}	10,8	11,7	15,4
p _{4.3}	14,4	13,3	15,3
p _{2.4}	9,7	9,7	8,2
p _{3.4}	14,5	14,3	18,2
p _{4.4}	19,3	21,4	17,3

Le tableau VIII donne la valeur de ces différents pourcentages.

Les valeurs expérimentales semblent bien concorder avec les valeurs théoriques pour la formation initiale d'un composé SO_4HR . On ne trouve plus cette concordance dans les résultats, quand la concentration en acide acétique augmente dans le réactif de coupure.

On peut alors admettre la suite de réactions :



les trois premières réactions étant pratiquement immédiates.

C - COUPURE PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE EN PRESENCE D'AUTRES CATALYSEURS

Nous avons opéré sur l'ether méthyl-benzylique avec de l'anhydride acétique contenant un oléum à 20. % d'anhydride sulfurique puis de l'acide trifluoracétique.

1 - Oléum

1,13 g d'ether méthyl-benzylique a été coupé, à 26°, par 2 cm³ d'un mélange à 3,75 % d'oléum à 20 % de SO₃ (3,21 % de SO₃ total). Le coefficient de vitesse pour une réaction du second ordre a pour valeur :

$$k_{2.3,21 \text{ SO}_3} = 0,52 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Pour des conditions opératoires analogues nous avons trouvé :

$$k_{2.3 \text{ SO}_4\text{H}_2} = k_{2.2,45 \text{ SO}_3} = 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

d'où :

$$k_{2.3,21 \text{ SO}_3} = 0,33 \cdot 10^{-4} \times \frac{3,21}{2,45} = 0,43 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Un oléum serait par conséquent un meilleur catalyseur de coupure que l'acide sulfurique pour une concentration égale en SO₃ total.

2 - Acide trifluoracétique

Nous avons opéré sur 1,13 g d'ether méthyl-benzylique, à 26°, avec deux réactifs contenant des concentrations différentes d'acide trifluoracétique dans l'anhydride acétique. Pour chacun des essais nous avons calculé le coefficient de vitesse pour une réaction du second ordre.

Le tableau IX donne les valeurs de ces constantes :

TABLEAU IX

a mole/l	b mole/l	k (mole/l) ⁻¹ mn ⁻¹
1,80	4,55	k _{4.1} = 0,40.10 ⁻⁴
2,235	7,385	k _{3.5} = 1,58.10 ⁻⁴

A 26° nous avons donc avec l'acide trifluoracétique :

$$k_{4.1} = 0,40.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Soit :

$$k_{4.2} = 0,80.10^{-4} \quad "$$

pour $\text{CF}_3\text{COOH} = 0,192 \text{ mole/l}$

Nous avons trouvé précédemment avec l'acide sulfurique :

$$k_{4.2} = 0,43.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

pour $\text{SO}_4\text{H}_2 = 0,165 \text{ mole/l}$

ce qui donne en calculant cette valeur pour 0,192 mole/l d'acide sulfurique :

$$0,43 \times \frac{0,192}{0,165} = 0,50 \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Ce qui montre que l'acide trifluoracétique est un meilleur catalyseur que l'acide sulfurique.

3 - Autres acides

Nous avons essayé d'utiliser d'autres acides, comme catalyseur, tels que les acides formique, monochloracétique et trichloracétique à 5 et 10 % dans l'anhydride acétique. Nous avons opéré à 26° avec 1,13 g d'ether méthyl-benzylique et 2 cm³ de réactif de coupure. Nous n'avons obtenu que de faibles pourcentages de coupure : nous n'avons pas, en effet, dépassé 8 % de coupure au bout de 240 heures de réaction.

D - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA COUPURE DES ETHERS-OXYDES

La vitesse d'une réaction varie avec la température. Cette variation, ou celle de la constante de vitesse, est une des caractéristiques de la réaction. Les molécules des systèmes métastables, même ceux dont la transformation éventuelle s'accompagne d'un dégagement de chaleur ont besoin au préalable, pour réagir, d'une certaine énergie, dite énergie d'activation. (13)

L'équation d'ARRHENIUS $k = k_0 e^{-E/RT}$ donne l'énergie d'activation. Pour déterminer sa valeur il suffira de disposer des données se rapportant à deux températures absolues différentes T_1 et T_2 .

Nous aurons alors :

$$\ln k_1 = \ln k_0 - E/RT_1$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E/RT_2$$

d'où :

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{calorie/molécule}$$

La forme logarithmique de l'équation d'ARRHENIUS est une expression linéaire se prêtant bien à une représentation graphique. Le logarithme de la constante de vitesse varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue : la pente de la droite est proportionnelle à l'énergie d'activation de la réaction et égale à E/R .

Des coupures de l'ether méthyl-benzylique par l'acide sulfurique technique (94,8 %) dans l'anhydride acétique nous ont permis de déterminer l'énergie d'activation de cette réaction. 1,13 g d'ether méthyl-benzylique a été coupé par 2 cm³ d'un mélange à 5 % de SO₄H₂ à 94,8 % dans l'anhydride acétique. Nous avons opéré à 0°, 20°, 25°, 27°,5 et 30°.

Nous avons :

$$a = 2,94 \text{ mole/l}$$

$$b = 6,535 \text{ "}$$

Les pourcentages de coupure de ces différents essais sont donnés dans le tableau X.

Nous remarquons que, dans le cas où la température est de 0° C, il y a au début de la réaction une importante coupure par suite de la formation probable du sulfate acide SO₄HR, puis la réaction s'arrête. Pour chacun de ces essais nous calculons la constante de vitesse pour l'ordre deux comme nous l'avons fait précédemment. Nous avons trouvé pour les réactions à 26° (SO₄H₂ à 94,8 %) :

$$k_{2,2_m} = 0,37.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$\text{Soit : } k_{2,5} = \frac{5}{2} k_{2,2} = 0,925.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Nous avons les constantes suivantes :

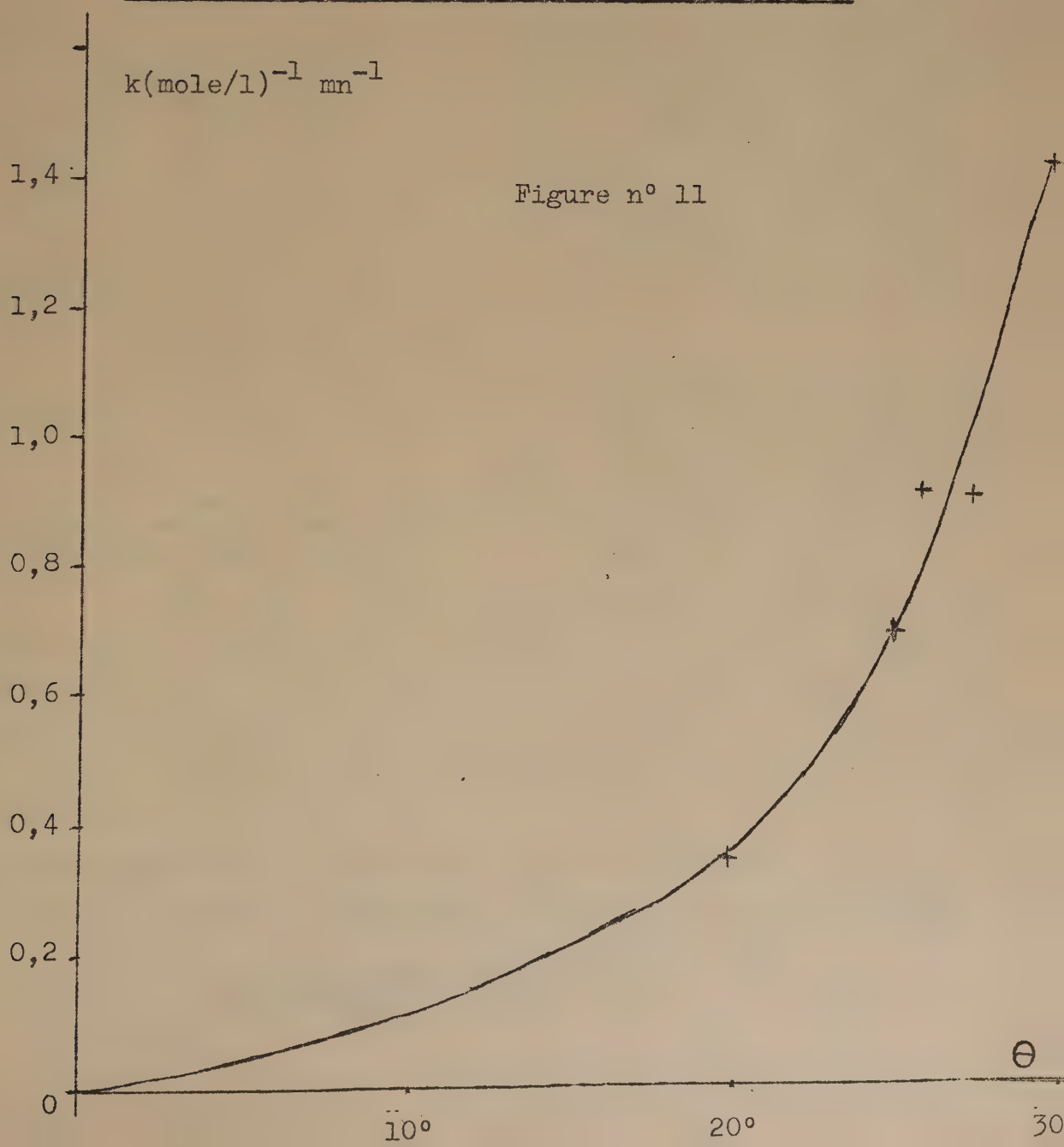
0°	$k_{2,5}$	=	0,0
20°		=	0,36.10 ⁻⁴ (mole/l) ⁻¹ mn ⁻¹
25°		=	0,71.10 ⁻⁴ "
26°		=	0,925.10 ⁻⁴ "

TABLEAU X

Température	p _{2.5} %				
	0°	20°	25°	27°5	30°
t = 0 mn	10,7				11,6 13,3
5		25,7 25,5			
10		26,9 27,1		27,1	27,8 27,8
20		26,9 26,9	26,3 26,8	27,5 27,1	28,8 28,3
30	28,2				
40		26,9 28,0	26,8 26,8	28,3 29,0	29,3 29,1
60	28,7	28,2 27,8	27,4 28,5	29,0 29,0	29,3 29,8
80		28,6 28,2	29,4 29,4	29,7 29,7	32,5 32,3
90	28,4				
100		28,2 28,4	29,1 28,7	30,4 29,7	33,8
120	28,2	29,0 28,2	29,8 30,4	31,2 31,2	33,8 33,4
140		28,6 28,8	30,2 29,6	31,9	35,0 34,5
150	28,4				
160		29,0 29,4	31,5 31,0	32,7 32,7	34,8 36,0
180		29,0 29,4	32,0 31,0	33,7	36,0 36,5

TABLEAU XI

	T	$10^3/T$	$\ln k_{2.5}$
20° C	293°	3,413	- 10,220
25°	298°	3,356	- 9,540
26°	299°	3,345	- 9,278
27°5	300°5	3,328	- 9,278
30°	303°	3,300	- 8,836



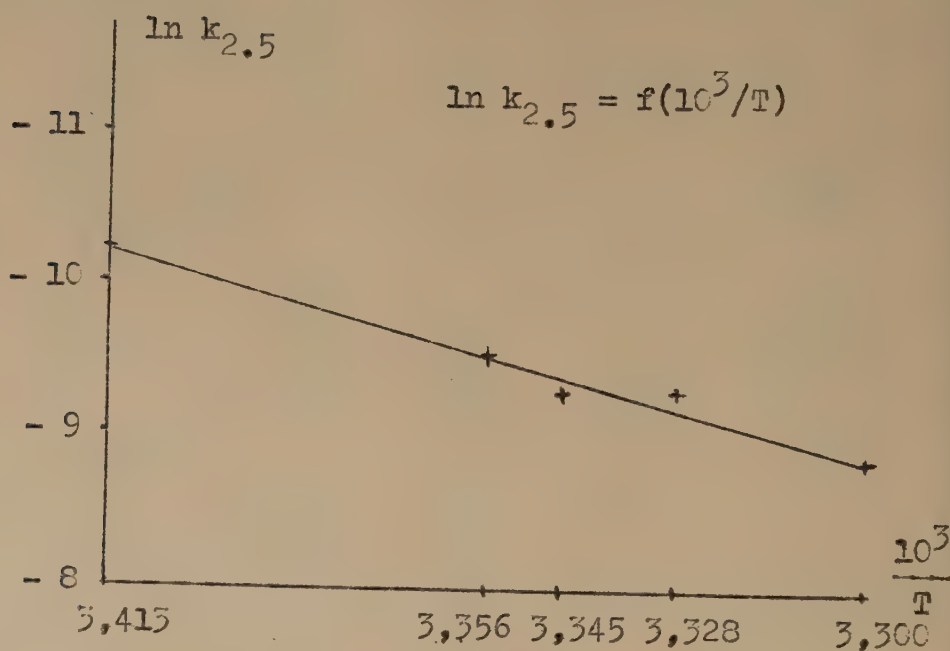
$$27^{\circ} = 0,925 \cdot 10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$30^{\circ} = 1,44 \cdot 10^{-4} \quad "$$

Traçons la courbe : $k_{2.5} = f(\theta)$ (figure n°11).

Les coefficients de vitesse semblent se trouver sur une même courbe. Dressons un tableau général (tableau XI) pour tracer la courbe $\ln k_{2.5} = f(10^3/T)$ (figure n° 12) et calculer l'énergie d'activation.

Figure n° 12



La courbe $\ln k_{2.5} = f(10^3/T)$ est une droite. Elle nous permet de calculer l'énergie d'activation d'après la formule :

$$\text{tg } \omega = E/R$$

$$E = 1,98 \frac{10,22 - 8,84}{3,413 - 3,300} \text{ Kcal/mole}$$

$$E = 24,2 \text{ cal/mole}$$

I I

REACTIONS DE COUPURE DANS L'ACIDE ACETIQUE

Avec le mode opératoire précédent, on ne peut faire varier indépendamment les concentrations. En suivant un conseil de H. FELKIN, Maître de Recherche au C.N.R.S., nous avons pris l'acide acétique comme solvant. Ce procédé présente aussi l'avantage de permettre de suivre l'évolution de la réaction sur un seul essai, en opérant sur un volume réactionnel plus important dans lequel nous faisons des prises d'essai à intervalles de temps déterminés. Nous avons ainsi une meilleure régularité sur les mesures. De plus grâce à une méthode de dosage différente, nous obtenons une précision supérieure sur les résultats. Ce procédé présente de plus l'avantage de permettre de comparer les résultats car le milieu change très peu.

Comme catalyseur de coupure nous avons utilisé l'acide le plus ionisé dans l'acide acétique : l'acide perchlorique. On a vu, en effet, que le choix de l'acide sulfurique comme catalyseur n'était pas heureux, par suite de la formation probable d'un sulfate acide.

Nous avons commencé par déterminer l'ordre de la réaction par la méthode de Van't HOFF en opérant avec des quantités équimoléculaires d'ether méthyl-benzylique et d'anhydride acétique. Par la méthode d'intégration nous avons déterminé les constantes de vitesse pour des réactions de coupure des ethers méthyl-benzylique et diisopropylique.

A - DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION -

METHODE DE VAN'T HOFF

Nous avons fait à 26° quatre essais pour différentes

concentrations d'acide perchlorique, celles d'ether méthylbenzylique et d'anhydride acétique étant identiques.

Le tableau XII donne les pourcentages de coupure en fonction du temps pour ces différents essais.

La figure n° 13 donne les courbes $p = f(t)$.

Nous calculons l'ordre de la réaction pour les quatre essais effectués par l'équation de Van't HOFF :

$$\text{ClO}_4\text{H} = 0,00199 \text{ mole/l}$$

$$a = b = 0,283 \text{ mole/l}$$

Prenons par exemple des intervalles de cent minutes (6,106) et (106,206 mn). Nous avons :

$$dp_1 = 37,6 - 0 = 37,6$$

$$dp_2 = 55,0 - 37,6 = 17,4$$

$$p_{m_1} = p_{t_{56}} = 23,4 ; 100 - p_{m_1} = 76,6$$

$$p_{m_2} = p_{t_{156}} = 47,4 ; 100 - p_{m_2} = 52,6$$

d'où :

$$n = \frac{\log \frac{37,6}{100} - \log \frac{17,4}{100}}{\log \frac{76,6}{52,6}} = \underline{2,04}$$

$$\text{ClO}_4\text{H} = 0,00125 \text{ mole/l}$$

$$a = b = 0,197 \text{ mole/l}$$

$$\begin{array}{l} \text{temps} \quad 10 - 110 \text{ mn} \\ \quad \quad 110 - 210 \text{ mn} \end{array}$$

$$\underline{n = 2,37}$$

TABLEAU XII

a = b (mole/l)	0,377	0,2895	0,197	0,283
ClO ₄ H g/l	0,075	0,100	0,125	0,200
t = 7 mn				1,3
8	1,0			
10	1,5		0,6	2,3
15	3,8	1,1	0,9	
16				4,6
20	5,4	2,5	2,8	6,0
30	7,9	6,1	7,4	11,6
40	10,2	8,7	9,6	18,1
50	13,3	11,1	11,7	
50.30				21,3
60	14,9	13,0	14,1	25,2
70	17,0	14,5	15,2	27,6
80	19,0	17,4	18,0	30,6
90	21,1		20,9	
91		19,5		35,3
100	23,3	20,8	22,0	37,4
110	25,4	23,0	26,1	38,2
120	27,1	25,4	27,6	
121				42,2
130	28,9	27,9	28,9	
131				42,9
140	30,9	28,9	28,6	44,1
150	32,4	30,1	30,0	
151				46,2
160	34,6	32,5	31,9	47,8
170	35,0	33,4	33,8	49,4
180	36,7	36,6	35,1	50,6
190	38,5	37,4	35,6	
191				53,4
200	39,9	38,9	36,9	55,0
210	42,8			55,7
220				56,6
233				59,1
240				60,4

Figure n° 13

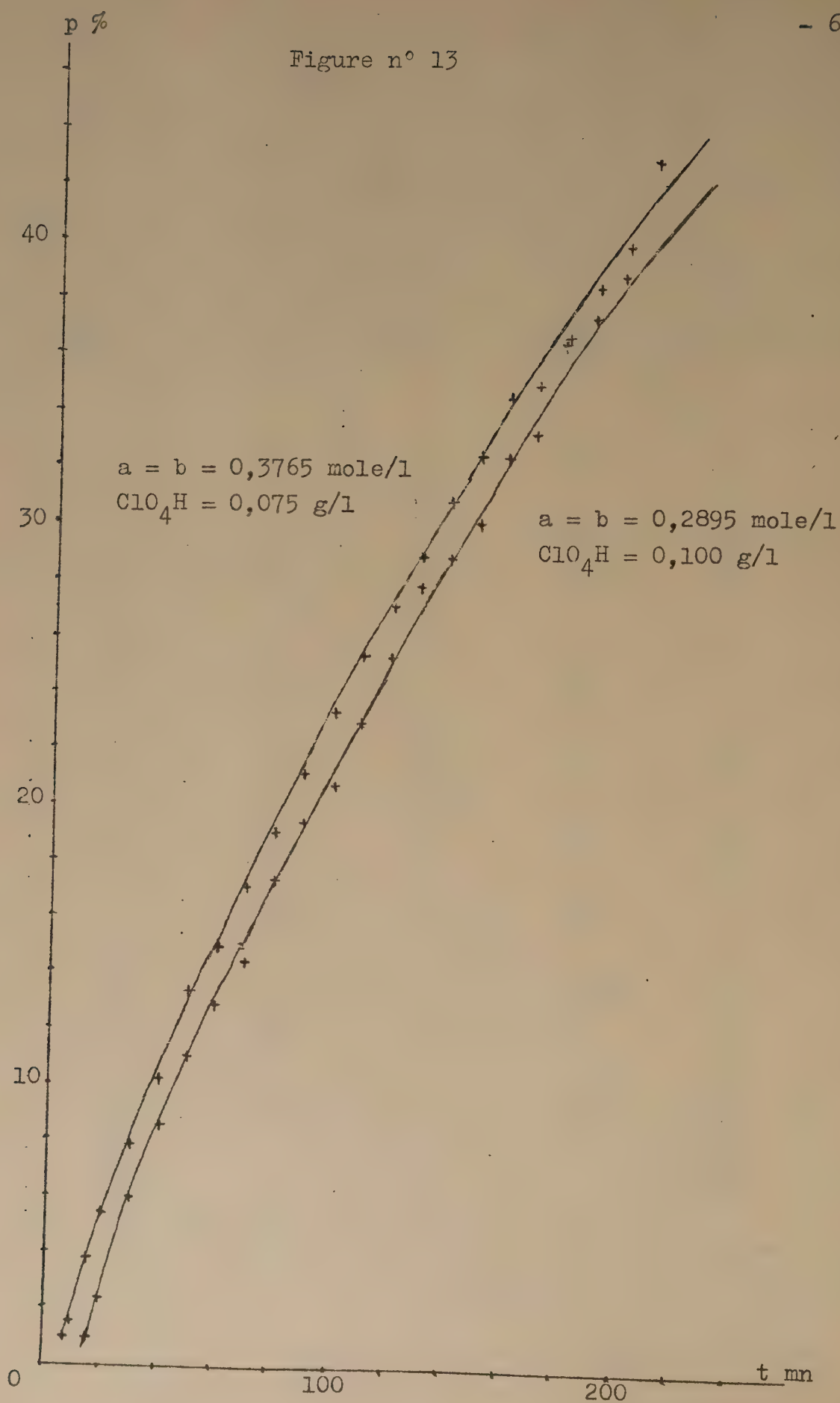
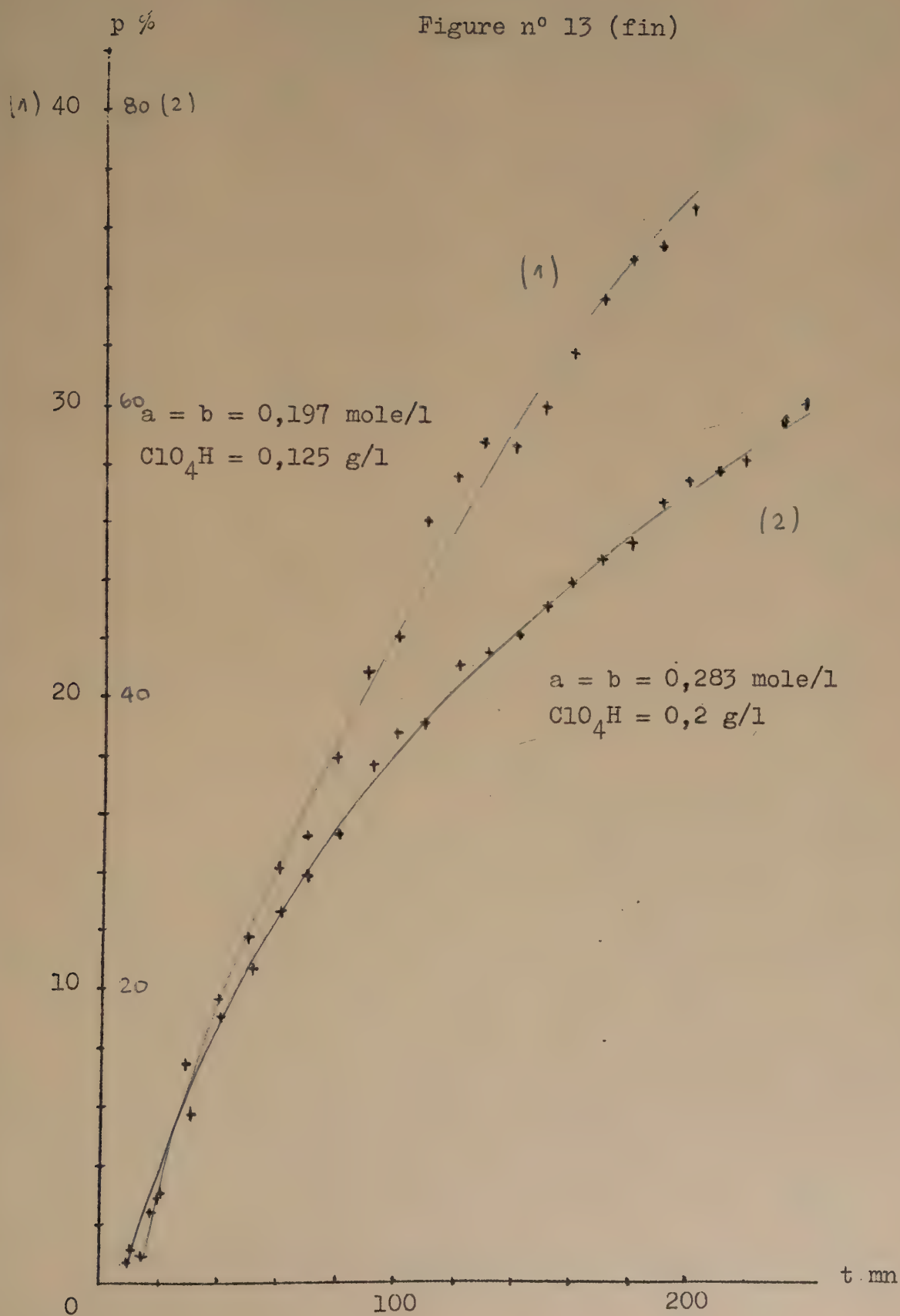


Figure n° 13 (fin)





$$\text{ClO}_4\text{H} = 0,000995 \text{ mole/l}$$

$$a = b = 0,2895 \text{ mole/l}$$

$$\begin{array}{l} \text{temps} \quad 12 - 112 \text{ mn} \\ \quad \quad 112 - 212 \text{ mn} \end{array}$$

$$\underline{n = 1,68}$$

$$\text{ClO}_4\text{H} = 0,000746 \text{ mole/l}$$

$$a = b = 0,3765 \text{ mole/l}$$

$$\begin{array}{l} \text{temps} \quad 8 - 108 \text{ mn} \\ \quad \quad 108 - 208 \text{ mn} \end{array}$$

$$\underline{n = 1,85}$$

On peut admettre que la réaction de coupure des ethers-oxydes obéit à une loi d'ordre deux, ce qui est un peu arbitraire a priori, mais semble confirmé par la suite.

B - DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE

1 - Ether méthyl-benzylique

En utilisant des quantités non équimoléculaires d'anhydride acétique et d'ether-oxyde nous avons réalisé, à 26°, quelques coupures pour des concentrations différentes d'acide perchlorique. Le tableau XIII donne les pourcentages de coupure pour les sept essais effectués. La figure n° 14 donne deux courbes $p = f(t)$.

Pour chacun de ces derniers essais et pour ceux réalisés afin de déterminer l'ordre de la réaction par la méthode de Van't HOFF, nous avons calculé les constantes de vitesse pour des réactions d'ordre deux.

La figure n° 15 donne les onze courbes :

$$\Delta = \log(1 - p_a/100b) - \log(1 - p/100) = f(t)$$

TABLEAU XIII

$\text{ClO}_4\text{H g/l}$	1,000	0,500	0,125	0,125	0,100	0,100	0,100
a mole/l	0,160	0,159	0,162	0,164	0,162	0,163	0,228
b mole/l	0,351	0,448	0,500	0,286	0,495	0,518	0,498
t = 2 mn:							2,3
3		3,8					
3.30	10,7						
5				1,9		2,2	4,1
6		10,5					
6.30	24,1						
10		20,0		4,2		4,7	6,8
10.30	34,6						
15		27,6	1,4			7,1	8,3
20			4,2	8,4	6,3	10,3	11,2
20.30	58,7	41,7					
30		56,5	10,9	12,5	9,5	15,5	15,8
30.30	61,3						
40		62,5	16,1	14,6	16,0	20,2	20,7
40.30	80,3						
50		72,6	20,5	17,3	17,1	22,6	23,5
50.30	77,7						
60		75,9	27,2	21,3	21,8	27,3	27,6
60.30	86,8						
70			28,2	25,1	27,7	32,5	30,0
70.30	87,5						
71.30		81,0					
80		84,4	35,9	25,0	31,0	37,9	33,0
80.30	91,4						
90		86,3		29,0	34,5	40,6	33,7
90.30	93,4						
100		89,4		29,9	37,8	43,6	39,9
100.30	94,0						
101			43,3				
110		95,5	44,5	33,9	44,0	46,5	41,3
120			48,8			50,2	44,3
120.30	95,2	95,5					
121				35,6	48,4		
130		93,0	49,3	37,9	52,6	51,2	47,8
130.30	95,2						
140		95,0	55,5	41,2	56,5	56,4	50,9
140.30	96,6						
150		95,0		43,7	60,0	58,3	54,2
150.30	96,6						
151			57,6				
160		95,0	60,8	44,6	62,6	62,7	57,7
170		97,5	62,3	48,3	62,6	65,3	59,6
180		96,6	66,1	49,8	70,0	68,6	61,3
190		97,5	66,6	50,9		70,1	62,9
200		96,6	68,3	53,6		73,8	65,1
210		98,6	71,8				

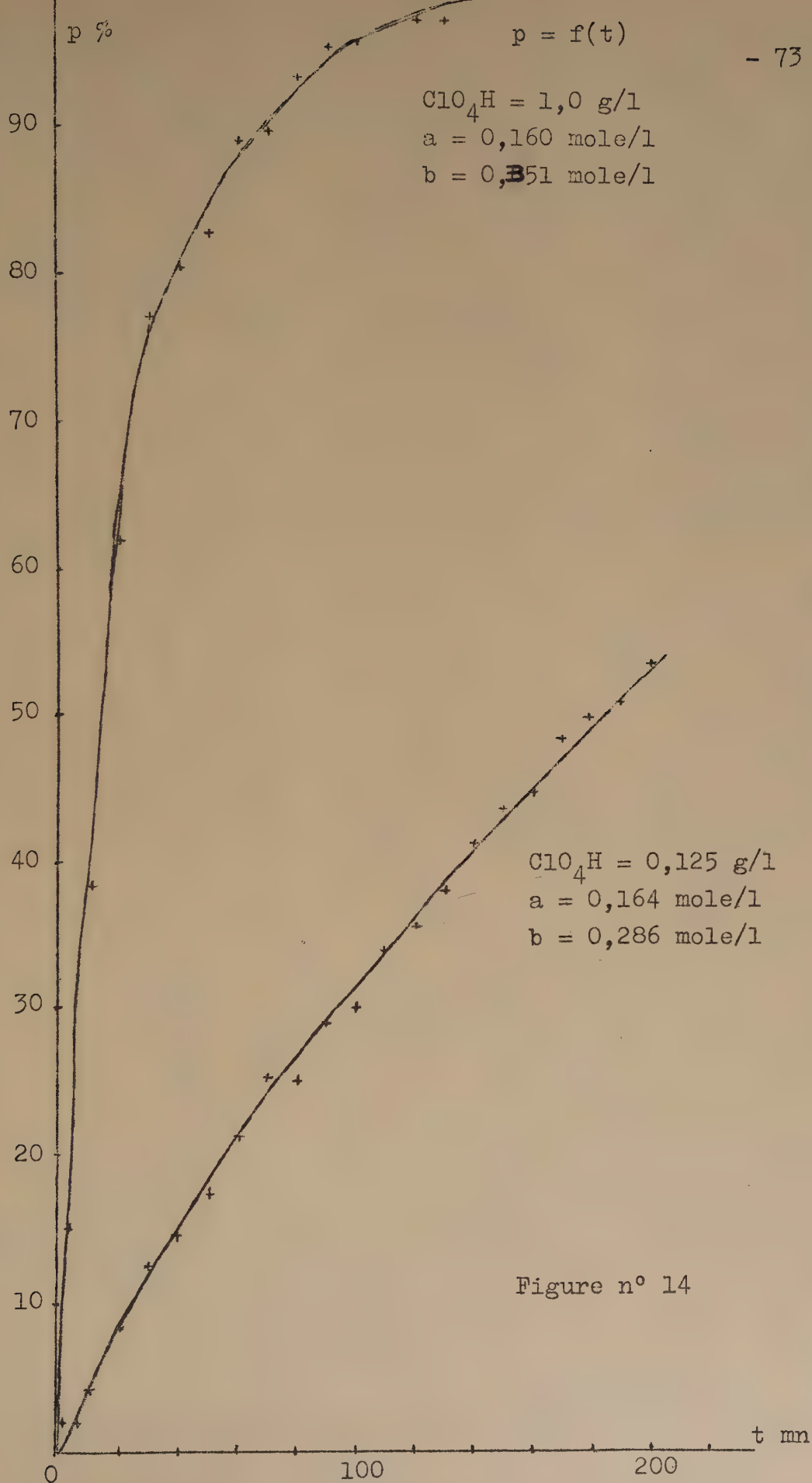
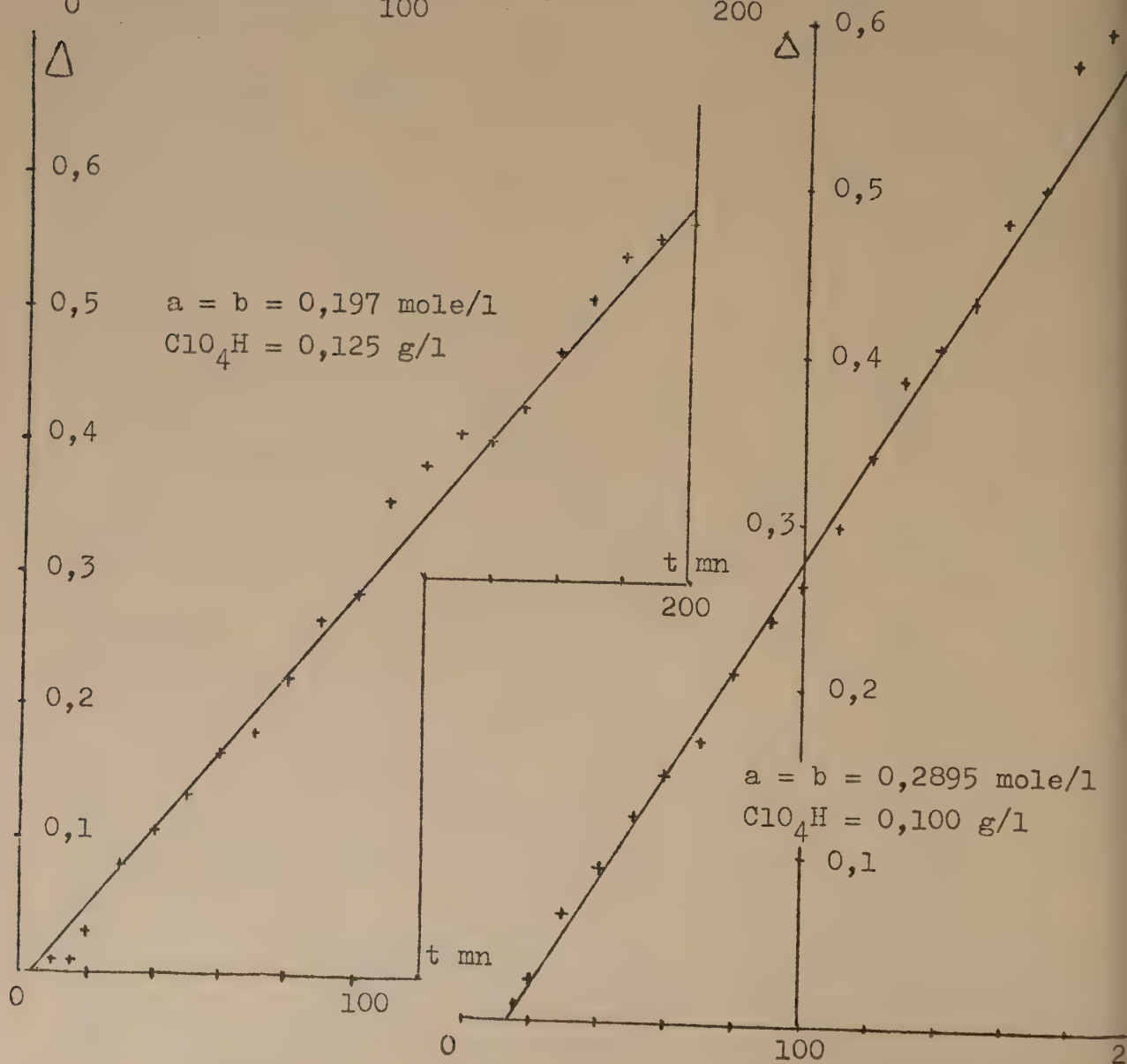
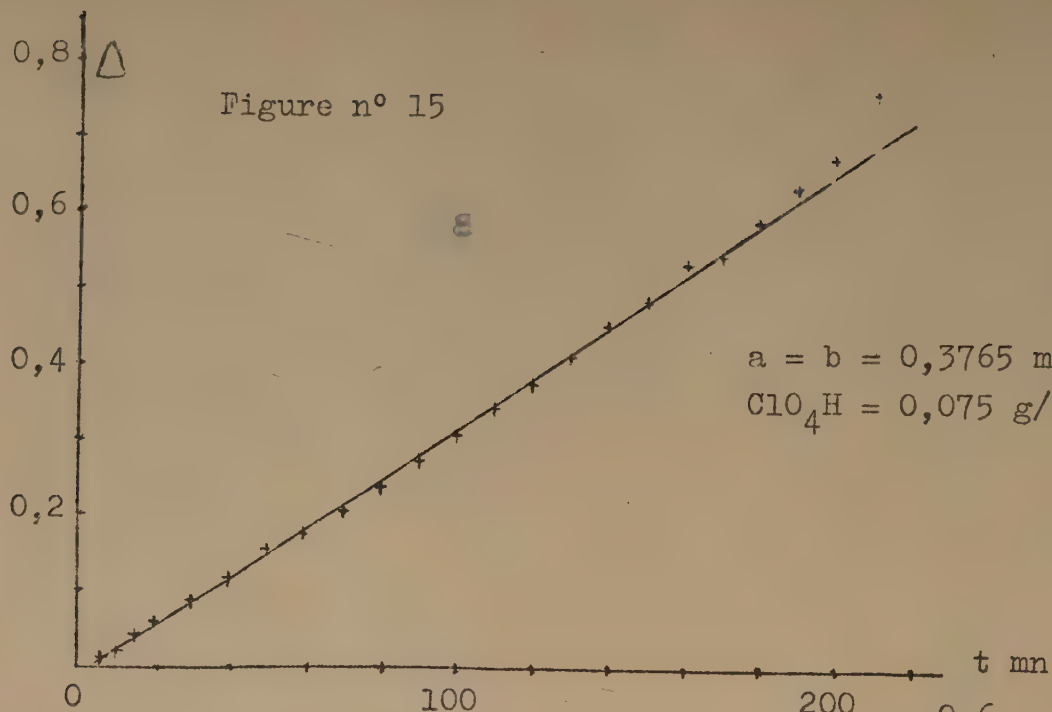


Figure n° 15



1,5 Δ 0 100 200 t mn - 75 -

Figure n° 15 (suite)

$a = b = 0,283 \text{ mole/l}$

$\text{ClO}_4\text{H} = 0,200 \text{ g/l}$

1,0

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

0,8

0,6

0,4

0,2

0

1,2

1,0

0,8

0 20 40 60 80

$a = 0,160 \text{ mole/l}$

$b = 0,351 \text{ mole/l}$

$\text{ClO}_4\text{H} = 1,0 \text{ g/l}$

0

0

100 120 140 t mn

t mn

0

0

t mn

t mn

t mn

0

0

Δ

1,4

1,0

0,5

0

0

$a = 0,159 \text{ mole/l}$

$b = 0,448 \text{ mole/l}$

$\text{ClO}_4\text{H} = 0,5 \text{ g/l}$

0

0

t mn

0

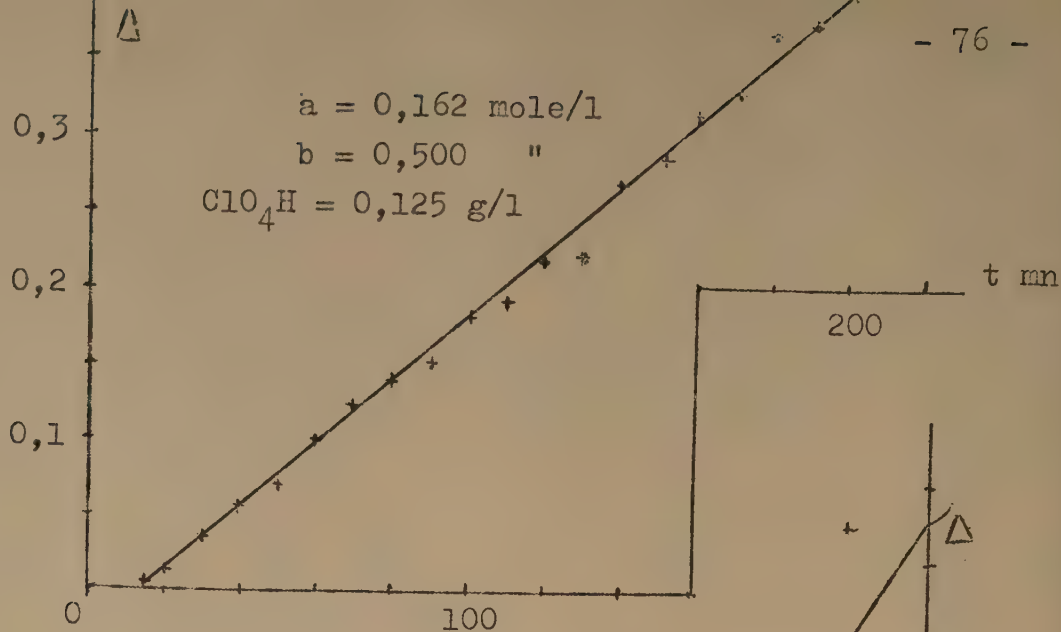
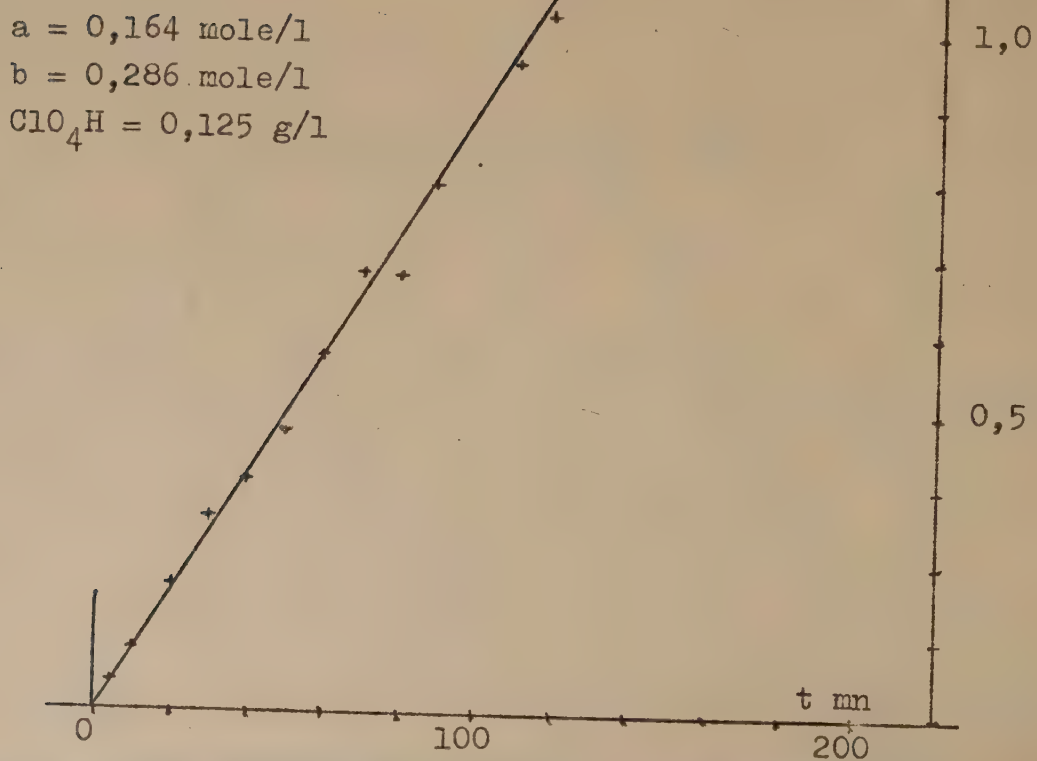
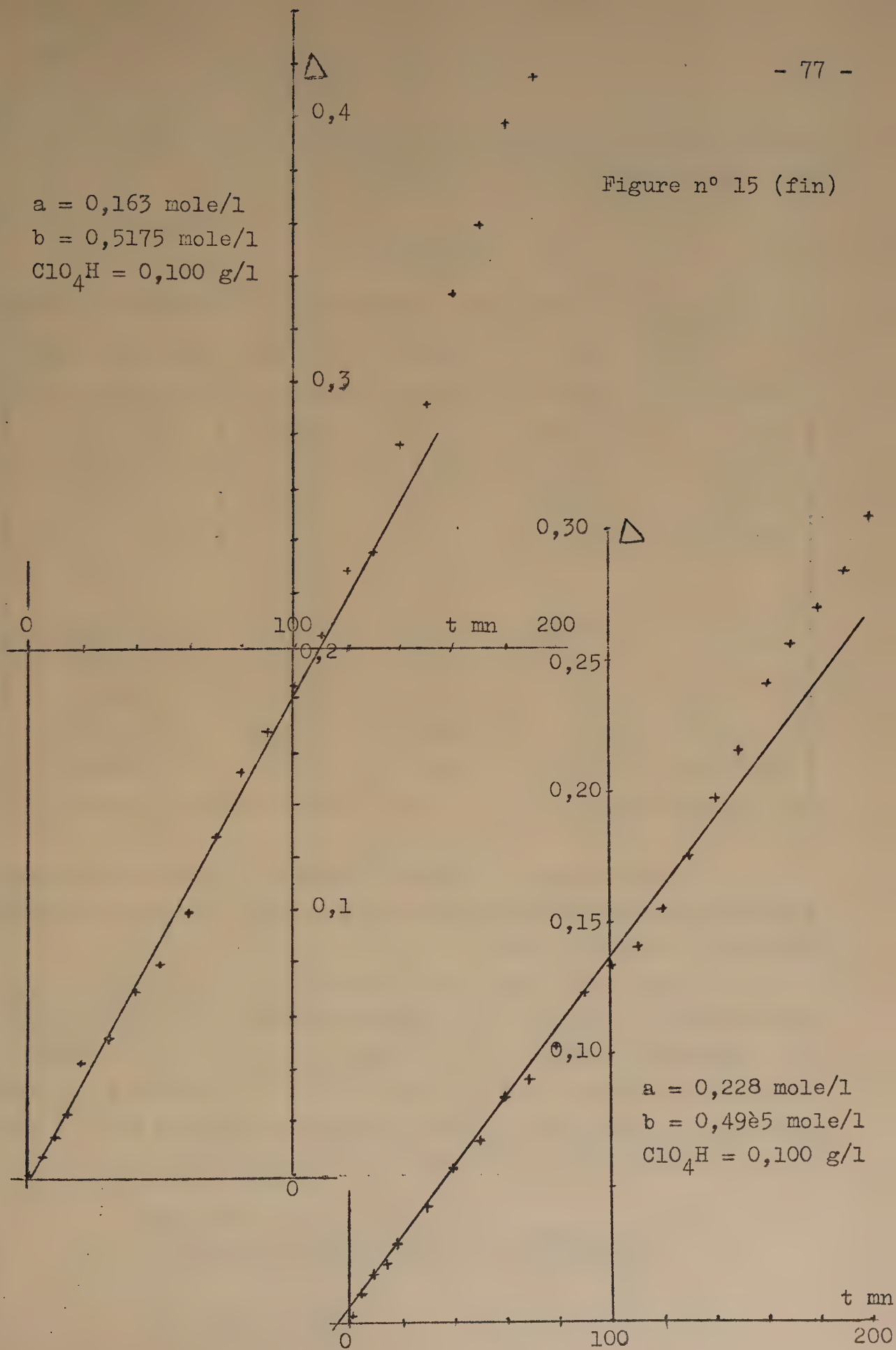


Figure n° 15 (suite)



$a = 0,163 \text{ mole/l}$
 $b = 0,5175 \text{ mole/l}$
 $\text{ClO}_4\text{H} = 0,100 \text{ g/l}$

Figure n° 15 (fin)



tracées pour la détermination des constantes de vitesse dont nous avons les valeurs dans le tableau XIV.

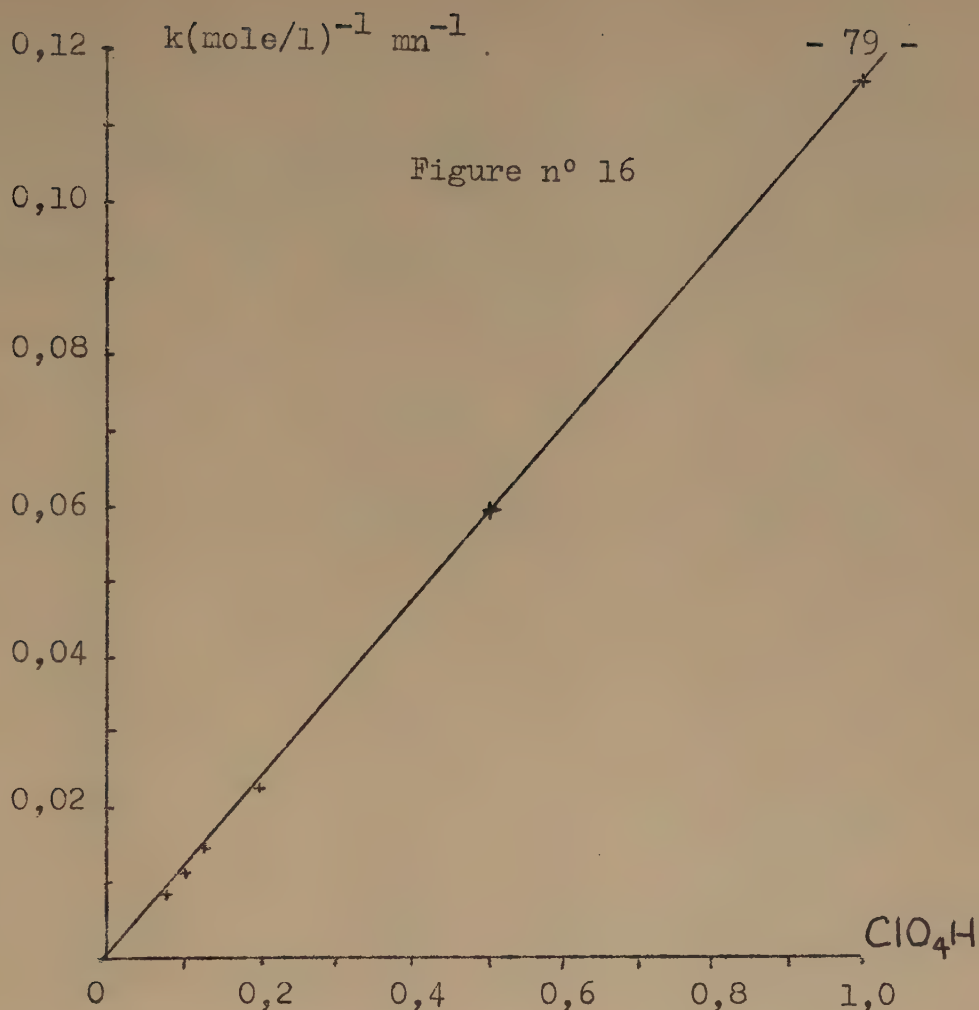
TABLEAU XIV

ClO_4H mole/l	a mole/l	b mole/l	k $(\text{mole/l})^{-1} \text{ mn}^{-1}$
1g/l : 0,00995	0,160	0,351	0,117
0,5g/l : 0,004975	0,159	0,448	0,0598
0,2g/l : 0,00199	0,283	= 0,283	0,02235
0,125g/l : 0,001245	0,162	0,500	0,0142
	0,164	0,286	0,0150
	0,197	= 0,197	0,0152
0,1g/l : 0,000995	0,2895	= 0,2895	0,0110
	0,162	0,4945	0,0121
	0,163	0,5175	0,0118
	0,228	0,4975	0,0113
0,075g/l : 0,000746	0,3765	= 0,3765	0,0088

Traçons aussi la courbe donnant les valeurs des constantes de vitesse en fonction de la concentration en acide perchlorique (figure n° 16).

En considérant cette courbe nous remarquons que ces constantes de vitesse sont proportionnelles à la concentration en acide perchlorique, ce qui montre bien son rôle de catalyseur. Nous pouvons donc calculer une valeur moyenne de la constante de vitesse pour ces onze essais par exemple pour 0,1g/l de catalyseur ($0,995 \cdot 10^{-3}$ mole/l). Nous trouvons :

$$\underline{k_{0,1g/l \text{ ClO}_4\text{H}} = 0,0117 (\text{mole/l})^{-1} \text{ mn}^{-1}}$$



2 - Ether diisopropylique

Pour obtenir une vitesse suffisamment grande, nous avons du opérer avec une solution à 3 g/l d'acide perchlorique par conséquent avec un réactif relativement plus concentré en catalyseur que pour l'ether méthyl-benzylique.

Les pourcentages de coupure sont donnés dans le tableau XV.

Le coefficient de vitesse pour une réaction du second ordre a pour valeur :

$$k_{3,0 \text{ g/l ClO}_4\text{H}} = 0,00805 \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$k_{0,1 \text{ g/l ClO}_4\text{H}} = 0,000268 \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

TABLEAU XV

a = 0,1785 mole/l	
b = 0,348 mole/l	
$\text{ClO}_4\text{H} = 0,02985$ mole/l	
temps mn	p %
1.30	8,54
10	11,33
15	13,75
20	14,47
30	17,30
40	20,40
50	20,40
60	21,20
70	23,80
80	24,33
90	26,90
100	29,35
110	30,23
120	20,23
130	32,85
140	34,17
150	35,90
160	36,80
170	39,00
180	
190	42,45
200	43,45
210	44,70

Comparons maintenant les résultats obtenus par les deux

méthodes de coupure. Avec l'acide sulfurique dans l'anhydride acétique nous avons trouvé comme constantes de vitesse :

$$(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}(\text{CH}_3)_2 \quad k_{2.2} = 0,18.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \quad k_{2.2} = 0,21.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

pour 0,134 mole/l d'acide sulfurique.

En opérant dans l'acide acétique comme solvant et en utilisant l'acide perchlorique comme catalyseur nous trouvons :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3 \quad k = 0,0117 \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

$$(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}(\text{CH}_3)_2 \quad k = 0,000268 \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

pour 0,000995 mole/l d'acide perchlorique.

Dans la première méthode de coupure les constantes de vitesse étaient du même ordre de grandeur, alors que dans la coupure au sein de l'acide acétique l'ether méthyl-benzylque se coupe environ quarante fois plus vite que l'ether diisopropylique, ce qui tendrait peut-être à montrer que nous ne sommes pas en présence du même type de réaction.

I I I

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous donnons d'abord les procédés de préparation des différents ethers-oxydes étudiés puis les méthodes de dosage.

A - PRÉPARATION DES ETHERS-OXYDES

1 - Préparation des ethers-oxydes benzyliques

Les ethers méthyl, isopropyl et allyl-benzyliques ont été préparés par la méthode de WILLIAMSON.

Les ethers-oxydes sont distillés deux fois. Les rendements opératoires de ces trois préparations sont respectivement 90 %, 85 % et 64 %.

Leurs constantes physiques ont pour valeur :
(tableau XVI)

TABLEAU XVI

		Littérature
$C_6H_5-CH_2-O-CH_3$	$E_{732} = 167^{\circ}5-169^{\circ}$ $E_{15} = 58^{\circ}-59^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,987$ $n_D^{25} = 1,5004$	$E_{732} = 167^{\circ}-168^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,987$
$C_6H_5-CH_2-O-CH(CH_3)_2$	$E_{740} = 193^{\circ}5$ $d_4^{19} = 0,935$ $n_D^{25} = 1,4872$	$E_{744} = 193^{\circ}5$ $d_4^{10} = 0,9346$
$C_6H_5-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$	$E_{730} = 203^{\circ}-205^{\circ}$ $E_5 = 71^{\circ}-71^{\circ}5$ $d_4^{20} = 0,994$ $n_D^{25} = 1,5186$	$E = 204^{\circ}-205^{\circ}$

L'ether dibenzylique a été préparé par la méthode de

SENDERENS (14).

Ce produit distillé deux fois a comme constantes physiques (tableau XVII) :

TABLEAU XVII

	Littérature	
$(C_6H_5-CH_2)_2O$	$E_{13} = 155^{\circ}-156^{\circ}$	$E_{16} = 170^{\circ}$
	$d_4^{20} = 1,041$	$d_4^{20} = 1,0428$
	$n_D^{25} = 1,5596$	

2 - Préparation des ethers-oxydes saturés et ramifiés

Les ethers éthyl-isopropylique, méthyl et éthyl tertiaires ont été préparés par une méthode mise au point par NORRIS et RIGBY (4).

Les ethers-oxydes préparés ont comme constantes physiques (tableau XVIII).

B - REACTIONS DANS L'ANHYDRIDE ACETIQUE

1 - Principe du dosage

Le schéma de la réaction étant :



le pourcentage de coupure se détermine par la quantité d'anhydride acétique restant, grâce à un dosage acidimétrique.

TABLEAU XVIII

Littérature		
$C_2H_5-O-CH(CH_3)_2$	$E = 53^{\circ}-54^{\circ}$ $d_4^{22} = 0,716$ $n_D^{25} = 1,3620$	$E = 54^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,745$
$CH_3-O-C(CH_3)_3$	$E = 54^{\circ}5-55^{\circ}$ $d_4^{24} = 0,736$ $n_D^{24} = 1,3650$	$E = 55^{\circ}2$ $d_4^{25} = 0,7354$ $n_D^{25} = 1,3667$
$C_2H_5-O-C(CH_3)_3$	$E = 72^{\circ}-73^{\circ}$ $d_4^{24} = 0,737$ $n_D^{25} = 1,3728$	$E = 73^{\circ}1$ $d_4^{25} = 0,7472$ $n_D^{25} = 1,3830$

2 - Préparation des réactifs

Nous préparons l'acide sulfurique pur par addition d'oléum à 20 % de SO_3 à l'acide sulfurique technique à 94,8 % (détermination par dosage). Le titre de l'acide est vérifié par son point de fusion. Nous avons utilisé de l'acide sulfurique fondant à $10^{\circ}45-10^{\circ}50$ (SO_4H_2 pur : $10^{\circ}60$).

L'anhydride acétique commercial est distillé ($E_{740} = 136^{\circ}-136^{\circ}5$) pour éliminer les têtes qui peuvent contenir un peu d'acide acétique.

Nous avons préparé des solutions à 2,3 et 4 % en poids d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique. Des solutions beaucoup plus concentrées en catalyseur conduisent souvent à des changements de teinte importants pendant la réaction. Ces réactifs se conservent mal. Au bout de cinq jours ils brunissent : à ce stade l'appréciation du virage de l'indicateur, lors du dosage, est difficile.

3 - Préparation des essais

Nous avons préféré opérer avec plusieurs essais indén-
tiques, plutôt qu'avec un seul essai important en volume dans le-
quel nous prélèverions une quantité fixe à intervalle de temps
déterminé.

En effet, pendant le stade initial de la réaction, il
se produit une élévation de la température du milieu réactionnel
préjudiciable à l'étude cinétique à température constante. De plus,
dans un bain thermostatique un faible volume de produits revient
plus rapidement à la température choisie pour l'expérience.

Nous versons avec une burette de précision de 5 cm³ au
1/10, 2,3 ou 4 cm³ de réactif dans des erlenmeyers de 100 cm³.
Pour limiter l'élévation de température due à l'exothermicité
initiale, ces erlenmeyers sont alors maintenus à -20° pendant une
trentaine de minutes. Nous ajoutons alors au réactif 1,18 cm³
d'ether-oxyde méthyl-benzylique (1,15 g). Ce volume est celui d'une
pipette étalonnée à deux traits : une vérification a montré qu'il
correspond à 1,15 ± 0,01 g d'ether-oxyde.

Nous plaçons alors les erlenmeyers bouchés dans un bain
thermostatique à eau où la température est maintenue à 26° au di-
xième de degré près : ils sont agités quelques instants afin que
la température se stabilise rapidement.

4 - Dosages

Nous ajoutons au contenu d'un erlenmeyer une vingtaine
de centimètres cubes d'eau afin d'hydrolyser l'anhydride acétique
n'ayant pas réagi.

L'acide acétique formé est alors dosé par de l'ammonia-
que titrée environ 2N en présence de rouge de phénol,
(6,8 < pH < 8,4) comme indicateur (0,1 % dans l'éthanol à 50 %).
L'utilisation de cet intervalle de pH a été vérifiée au pH-mètre.
Le virage est net à deux ou trois gouttes près par passage du

jaune au rose stable pendant quinze secondes.

Par comparaison avec un dosage du réactif de coupure on connaît la quantité d'anhydride acétique qui a disparu donc le pourcentage de coupure de l'ether-oxyde.

Nous avons essayé de doser l'acide acétique avec une solution de soude en présence de phénolphthaléine (8,3 < pH < 10) mais il y a toujours au voisinage du virage une rétrogradation de la teinte de l'indicateur. Il se produit, en effet, une saponification des acétates provenant de la coupure, par suite du pH élevé à la fin du dosage.

Autre méthode :

Nous avons aussi mesuré le taux d'ether-oxyde coupé en distillant après un temps de réaction déterminé l'acétate de méthyle dans le cas de la coupure de l'ether méthyl-benzylique. Nous plaçons 40 cm³ de réactif dans un ballon que nous maintenons à -20° pendant trente minutes. Nous versons alors 20 cm³ d'ether méthyl-benzylique et nous conservons le mélange à 26° pendant le temps désiré. Nous ajoutons alors une quantité suffisante d'acétate de sodium pour neutraliser l'acide minéral et nous distillons quantitativement l'ester méthylique.

Nous pesons l'acétate de méthyle dont nous prenons l'indice de saponification. Compte tenu du poids de l'ether-oxyde nous pouvons calculer le pourcentage de la coupure. Cette méthode demande une quantité relativement importante d'ether-oxyde, elle est plus longue et moins précise qu'un dosage acimétrique ordinaire.

C - REACTIONS DANS L'ACIDE ACETIQUE COMME SOLVANT

Nous avons utilisé une méthode permettant de doser l'anhydride acétique dans un mélange contenant de l'acide acétique (15)(16)(17).

1 - Préparation de l'essai

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un agitateur et d'un thermomètre, nous versons 200 cm³ du mélange de coupure, constitué par une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique et contenant une certaine quantité d'anhydride acétique. Ce montage est placé dans le bain thermostatique.

Quand la température du réactif a atteint 26° on ajoute alors avec une pipette calibrée la quantité nécessaire d'ether-oxyde à étudier (entre 1 et 5 cm³). Grâce au grand volume du réactif de coupure par rapport à celui de l'ether-oxyde et grâce aussi à une bonne agitation la température s'élève pendant quelques minutes à 26°6, puis se stabilise rapidement à 26°.

2 - Principe du dosage

A intervalle de temps régulier on prend avec une pipette de précision 1 cm³ de ce mélange. On lui ajoute alors 25 cm³ d'une solution diluée d'aniline dans l'acide acétique anhydre. L'anhydride acétique restant est transformé en acétanilide : ceci demande environ quarante cinq minutes. Ce temps écoulé on dose l'aniline restant par une solution titrée d'acide perchlorique dans l'acide acétique en présence de violet cristallisé à 0,1 % dans l'acide acétique. Le virage est atteint quand le colorant passe du bleu vert au vert franc (pH = 0,6).

La solution d'acide perchlorique est dosée par une solution de phtalate acide de potassium dans l'acide acétique.

3 - Préparation des réactifs

L'acide acétique commercial est distillé, après dosage, sur le minimum d'anhydride acétique afin de le débarrasser de l'eau qu'il contient. On vérifie son titre en eau par cryoscopie ($f = 16^{\circ}6$).

- Acide perchlorique dans l'acide acétique glacial (0,025N)

Nous avons utilisé l'acide perchlorique technique qui

contient environ 30 % d'eau. Le réactif est préparé en diluant environ $2,5 \text{ cm}^3$ d'acide perchlorique dans un litre d'acide acétique.

Cette solution, titrée par une solution étalonée de phtalate acide de potassium dans l'acide acétique, sert à doser l'aniline en excès.

- Aniline dans l'acide acétique glacial (0,025N)

On prépare cette solution en ajoutant environ $2,5 \text{ cm}^3$ d'aniline anhydre dans un litre d'acide acétique glacial.

- Réactif de coupure

On pèse un poids déterminé d'acide perchlorique dosé que l'on verse dans une fiole jaugée avec de l'acide acétique glacial. On ajoute une certaine quantité d'anhydride acétique et on complète le volume avec de l'acide acétique.

Le réactif de coupure et la solution d'aniline doivent être préparés avec au moins vingt-quatre heures d'avance afin qu'ils se stabilisent.

- Solution de phtalate acide de potassium

On pèse un poids précis de phtalate acide de potassium pur et sec (1,0307 g) que l'on dissout dans une vingtaine de cm^3 d'acide acétique.

Les solutions titrées de phtalate acide de potassium varient légèrement au cours du temps, nous avons préféré peser chaque fois un échantillon de phtalate.

4 - Rendement de la coupure

Avant de mélanger le réactif et l'ether-oxyde, on a pris soin de préparer trois essais témoins de 1 cm^3 du réactif, ce qui nous permet de connaître la concentration exacte du réactif en anhydride acétique. Il faut ensuite tenir compte de ces trois centimètres cubes pour faire les calculs. Nous devons faire attention

aussi au fait qu'en cours de réaction dans 1 cm³ de mélange, il y a une certaine quantité d'ether-oxyde et d'acétates, ce qui nécessite une correction de pipette.

5 - Précision de la méthode

A condition d'utiliser des solutions d'acide perchlorique et d'aniline dans l'acide acétique de titre voisin, on a une excellente précision dans la détermination du virage de l'indicateur, surtout lorsqu'on utilise un témoin pour le colorant. On dose facilement à une goutte près.

I V

A P P L I C A T I O N S

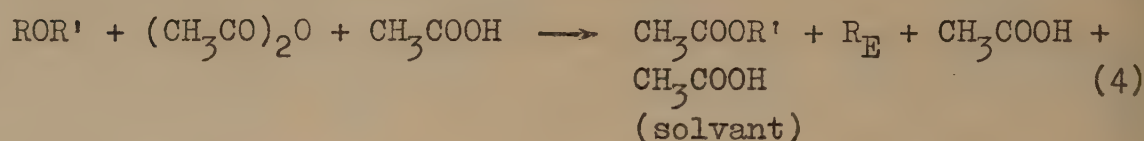
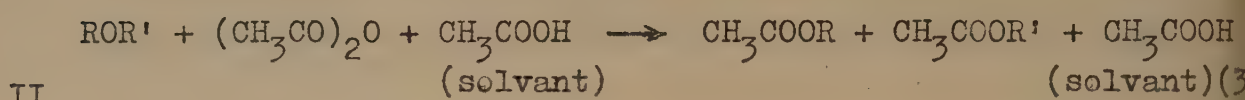
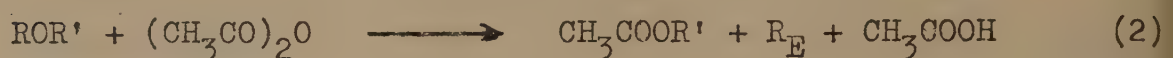
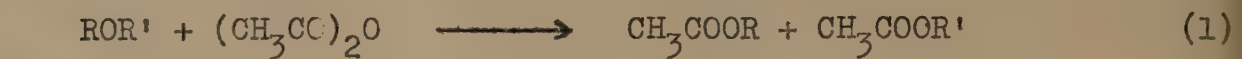
Ces différents procédés de coupure des ethers-oxydes permettent quelques applications dont nous donnons ici des exemples.

Le passage des ethers-oxydes à des esters acétiques puis à des alcools permet de les utiliser comme matières premières pour des synthèses. De plus, on peut grâce aux réactions de coupure doser et identifier certains ethers-oxydes. On peut enfin utiliser cette coupure pour séparer des ethers-oxydes de structures différentes (8).

Remarques :

1 - Admettons que nous opérons dans chaque cas avec des quantités équimoléculaires d'ether-oxyde et d'anhydride acétique

et que nous atteignons un pourcentage de 100 % de coupure. Considérons les quatre équations de réaction possibles en tenant compte des deux milieux utilisés et de la possibilité d'une réaction d'élimination transformant le carbonium R^+ en un dérivé éthylénique que nous désignons par R_E . Nous avons :



Quand nous opérons au sein de l'anhydride acétique (I) nous le dosons par l'ammoniaque alors qu'avec l'acide acétique comme solvant (II), nous utilisons une méthode qui permet de doser uniquement l'anhydride acétique. Nous voyons que seule la réaction (2) nous permet de nous rendre compte de l'existence d'une réaction d'élimination.

Mais par contre seule la méthode utilisant l'acide acétique comme solvant permet de doser quantitativement un éthers-oxyde.

2 - En considérant les résultats obtenus pour la coupure des éthers méthyl-benzylique et diisopropylique dans l'acide acétique comme solvant, on peut doser ces deux éthers-oxydes en utilisant les concentrations ci-après :

- Ether méthyl-benzylique (voir page 72)

$$a = 0,160 \text{ mole/l}$$

$$b = 0,351 \text{ mole/l}$$

$$ClO_4H = 1,0 \text{ g/l}$$

$$26^\circ - \text{ temps 4 heures}$$

- Ether diisopropylique (voir page 80)

$a = 0,1785$ mole/l

$b = 0,3477$ mole/l

$\text{ClO}_4\text{H} = 3,0$ g/l

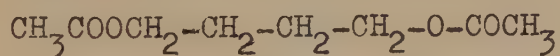
26° - temps 11 heures

A - COUPURE DU TETRAHYDROFURANNE

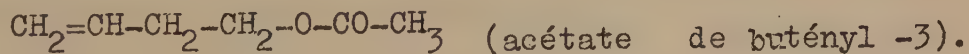
Le tetrahydrofuranne est un produit intermédiaire de la préparation du butadiène par le procédé au butadiol-1,4. Ce diol est deshydraté par l'acide phosphorique en donnant le tetrahydrofuranne qui, distillé puis deshydraté par un phosphate, conduit au butadiène.

On peut aussi obtenir ce carbure par pyrolyse du diacétate de butanediol-1,4.

La coupure du tetrahydrofuranne par une solution d'acide sulfurique dans l'acide et l'anhydride acétique conduit, ainsi que nous l'avons vérifié, au diacétate de butanediol-1,4.



On n'obtient pas le produit d'élimination



La figure n° 17 résume les différentes possibilités qu'offre le tetrahydrofuranne et sa coupure.

1 - Préparation du diacétate de butanediol-1,4

Nous avons mélangé 100 g de tetrahydrofuranne et 400 cm³ d'une solution contenant 5 % d'acide sulfurique, dans des poids égaux d'acide et d'anhydride acétiques. Ce mélange a été soumis à l'ébullition à reflux pendant quarante huit heures : incolore au départ, il est devenu noir.

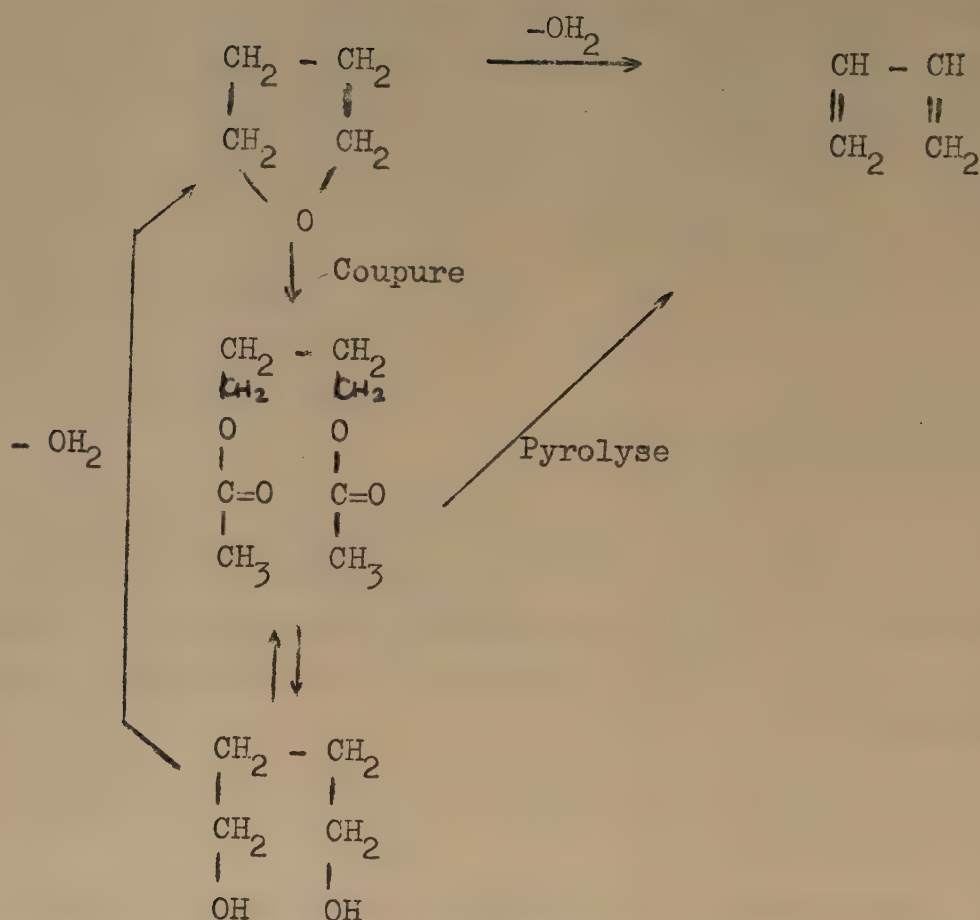


Figure n° 17

Nous l'avons ensuite lavé à la soude puis à l'eau, extrait à l'ether ordinaire puis séché sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'ether nous avons distillé le produit restant sous vide. Celui-ci par ses constantes ($E_{15} = 112,5 - 113^{\circ}5$, $n_D^{18} = 1,4245$), s'est révélé être le diacétate de butanédiol 1,4 ($E_{20} = 124^{\circ}$, $n_D^{15} = 1,425$). Nous avons récupéré 45 % du diacétate théorique.

A cause de la quantité importante d'acide sulfurique et du chauffage prolongé une certaine quantité de tetrahydrofuranne a été carbonisé. En fin d'opération il ne restait plus du tout d'ether-oxyde.

2 - Autres essais

a - Calcul du coefficient de vitesse

Nous avons coupé à 26° un cm³ de tetrahydrofuranne par 4 cm³ d'un réactif contenant 5 % d'acide sulfurique et des poids égaux d'anhydride et d'acide acétiques. Nous avons les pourcentages de coupure suivants (tableau XIX) :

TABLEAU XIX

a = 2,42 mole/l	
b = 4,025 mole/l	
t mn	p 4.5 %
10	12,1
20	16,5
30	16,7
40	16,6
50	18,0
60	17,9
70	20,5
80	20,6
90	19,1
100	18,8
110	20,2
120	20,1
130	20,7
140	20,9
150	20,1
160	20,1
170	20,4
180	19,0
190	22,3
200	21,8
210	22,3
220	21,7
230	21,1
240	23,0

Pour l'ordre deux on obtient un coefficient de vitesse :

$$k_{4.5} = 1,01.10^{-4} \text{ (mole/l)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Il faudrait environ 28 heures pour obtenir un pourcen-

tage de coupure de 90 %.

b - Dosage du tetrahydrofuranne

Nous avons aussi coupé un poids déterminé de cet ether-oxyde par 25 cm³ d'une solution d'acide perchlorique et d'anhydride acétique dans l'acide acétique. Nous donnons dans le tableau XX les conditions opératoires et les résultats de ces essais.

TABLEAU XX

	Poids de ROR' g	(CH ₃ CO) ₂ O g/l	ClO ₄ H g/l	temps h	Θ °C	p %
I	0,486	22,40	10,0	24.00	26°	66,0 %
II	0,4388	35,23	5,0	6.30 à et 17;00 à	50° 26°	99,8 %

Cette méthode nous permettrait donc de doser le tetrahydrofuranne.

Méthode de dosage

Nous sommes partis pour ce dosage (II, tableau XX) de 0,4388 g de tetrahydrofuranne auquel nous avons ajouté 25 cm³ d'une solution à 35,23 g/l d'anhydride acétique et 5,0 g/l d'acide perchlorique dans l'acide acétique. Le ballon contenant les réactifs a été muni d'un réfrigérant ascendant ; il a été chauffé pendant 6 h 30 dans un bain marie à 50°, nous l'avons placé ensuite pendant 17 heures dans un bain thermostatique à 26°. Nous avons alors fait deux prises d'essai de 1 cm³ auxquelles nous avons ajouté 25 cm³ d'une solution d'aniline dans l'acide acétique. Après avoir attendu quarante minutes la formation d'acétanilide, nous avons dosé l'aniline en excès par une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique (0,0271 N) titrée par le phtalate

acide de potassium (0,025 N) dans l'acide acétique.

$$25 \text{ cm}^3 \text{ de la solution d'aniline} = 23,84 \text{ cm}^3 \text{ ClO}_4\text{H } 0,0271 \text{ N}$$

1 cm³ du réactif de coupure

$$+ 25 \text{ cm}^3 \text{ sol. aniline} = 11,13 \text{ cm}^3 \text{ ClO}_4\text{H t N}$$

$$1 \text{ cm}^3 = (23,84 - 11,13) \times \frac{102,09}{1000} \times 0,0271 = 0,03523 \text{ g } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$$

mélange
de coupure

$$0,4388 \text{ g de tetrahydrofuranne} = 0,488 \text{ cm}^3$$

Nous opérons donc avec un total de 25,488 cm³ de mélange.
1 cm³ de ce mélange représente donc :

$$0,03523 \times \frac{25}{25,488} = 0,03457 \text{ g } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$$

L'essai témoin sur 1 cm³ de réactif de coupure correspond à :

$$11,13 \times \frac{0,03523}{0,03457} = 11,35 \text{ cm}^3 \text{ de ClO}_4\text{H } 0,0271 \text{ N}$$

Pour que le tetrahydrofuranne soit coupé à 100 % il faut que dans 1 cm³ du mélange des produits il disparaisse :

$$\frac{0,4388}{25,488} \times \frac{102,09}{60,07} = 0,01610 \text{ g de } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$$

Le dosage de 1 cm³ du mélange demande 17,15 cm³ de ClO₄H 0,0271 N, ce qui correspond à :

$$(17,15 - 11,35) \times \frac{102,09}{1000} \times 0,0271 = 0,01607 \text{ g } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$$

Nous avons donc un rendement de :

$$100 \times \frac{0,01607}{0,01610} = 99,8 \%$$

B - DOSAGE DE L'ANISOLE

Nous avons préparé l'anisole par une méthode donnée dans la littérature (18).

Les constantes physiques de ce produit sont données dans le tableau XXI :

TABLEAU XXI

Littérature	
$E_{740} = 153^{\circ}-154^{\circ}$	$E_{721} = 151^{\circ}$
$E_{15} = 48^{\circ}-49^{\circ}$	
$d_4^{22} = 1,0027$	$d_4^4 = 1,0077$
$n_D^{24} = 1,513$	$n_D^{21,8} = 1,51503$

La coupure de l'anisole par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique ne donne aucun résultat. Les essais dans l'acide acétique comme solvant nous ont permis d'obtenir 100 % de coupure par conséquent de doser cet ether-oxyde.

Le tableau XXII donne les conditions opératoires et les résultats obtenus en ajoutant à un poids donné d'anisole 25 cm³ de réactif de coupure.

On voit que le dosage des ethers-oxydes phénoliques est difficile, mais on peut y parvenir en opérant la coupure dans une solution d'acide acétique riche en acide perchlorique environ deux fois plus de catalyseur que d'ether-oxyde.

Méthode de dosage

Nous sommes partis pour ce dosage ^{de} 0,4307 g d'anisole auquel nous avons ajouté 25 cm³ d'une solution à 81,10 g/l d'anhydride acétique et 20,0 g/l d'acide perchlorique dans l'acide acétique. Le ballon contenant les produits a été muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé pendant 24 heures dans un bain marie

TABLEAU XXII

Poids de l'ether	C_2O g/l	ClO_4H g/l	temps	température	Rendement
0,5081	52,8	0,1	4 h.	ébullition	49,1 %
0,4201	35,23	5,0	6 h 30 à 7 h.	50° à 26°	35,9 %
0,4283	22,35	10,0	24 h.	50°	37,9 %
0,4135	22,90	10,0	24 h.	26°	14,2 %
0,4307	81,10	20,0	24 h.	50°	100,4 %
0,4318	77,40	20,0	24 h.	26°	55,8 %

à 50°. Nous avons dosé 1 cm³ de ce mélange.

Solution de ClO_4H = 0,02727 N

25 cm³ de la solution d'aniline = 57,80 cm³ ClO_4H + N

1 cm³ réactif de coupure

+ 25 cm³ solution aniline = 28,64 cm³ ClO_4H + N

1 cm³ de mélange de coupure = $(57,80 - 28,64) \times \frac{102,09}{1000} \times 0,02727$

= 0,0811 g $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

0,4307 g anisole = 0,4295 cm³

Nous opérons avec un total de 25,4295 cm³ de mélange, 1 cm³ de ce mélange représente :

$0,0811 \times \frac{25}{25,4295} = 0,0797 \text{ g } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

ce qui correspond à :

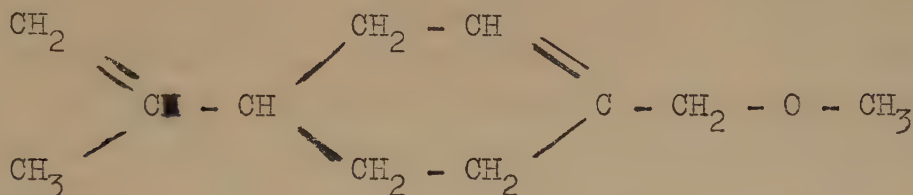
$28,64 \times \frac{0,0811}{0,0790} = 29,15 \text{ cm}^3 \text{ de } \text{ClO}_4\text{H} + \text{N}$

Pour que l'anisole soit coupé à 100 % il faut que dans

Cet essai nous a permis de vérifier la présence du radical méthoxy. Le dosage par cette méthode n'est pas à conseiller car il peut se produire une réaction d'élimination. Il n'a pas été repris par la méthode de l'acide acétique.

2 - Ether méthyl-périllique

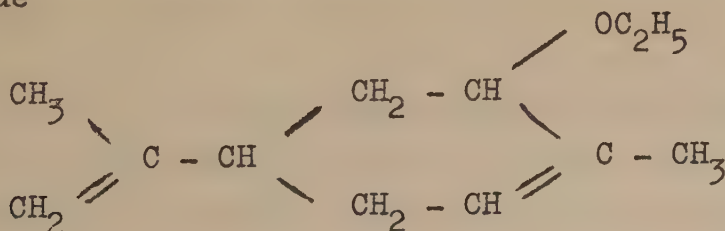
Nous avons étudié la coupure de l'ether méthyl-périllique préparé par J. PHILIBERT-BIGOU (20)



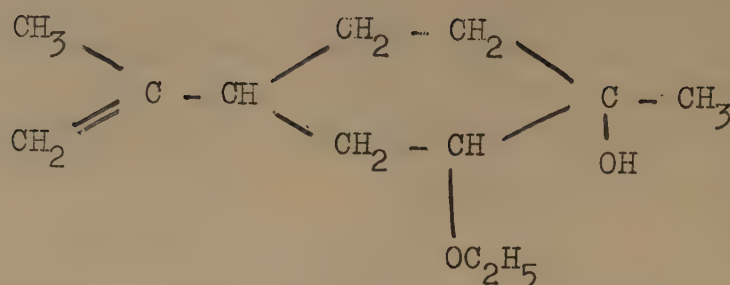
10 g d'ether-oxyde sont soumis à froid à 20 cm³ d'acide phosphorique à 10 % dans l'anhydride acétique. Au bout de cinq heures on arrête la réaction en neutralisant l'acide minéral par l'acétate de sodium. On distille un produit qui est l'acétate de méthyle. Le rendement de la coupure est de 53,5 %. On a ainsi démontré que l'on avait un ether-oxyde méthylique sans toutefois pouvoir le doser quantitativement. Le dosage dans l'acide acétique serait peut-être meilleur.

3 - Ether-oxyde du carvéol

Nous avons étudié la coupure d'un échantillon d'ether éthyl-carvylique



et d'un échantillon d'hydroxy-1 éthoxy-2 paramenthène-8



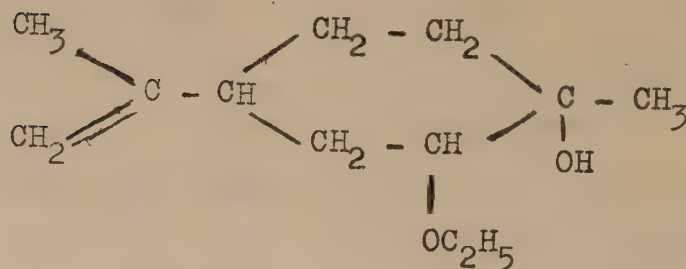
préparés par M.Th. GENEIX (9)(10). On ajoute à 70 g d'ether éthyl-carvylique 135 g d'acide phosphorique à 10 % dans l'anhydride acétique. Le tout est laissé à froid pendant vingt-quatre heures. On lave ensuite plusieurs fois le mélange à l'eau. On extrait à l'ether ordinaire. La partie éthérée est lavée puis séchée. On chasse l'ether et on distille à la pression ordinaire ce qui met en évidence l'acétate d'éthyle formé. Notre travail, s'est borné à cette mise en évidence mais la distillation a été ensuite reprise sous vide (9) et on a isolé la fraction correspondant à l'acétate de carvyle :

$$E_{12} = 115^\circ - 120^\circ$$

$$n_D^{20} = 1,4762$$

$$\alpha_j = -27^\circ$$

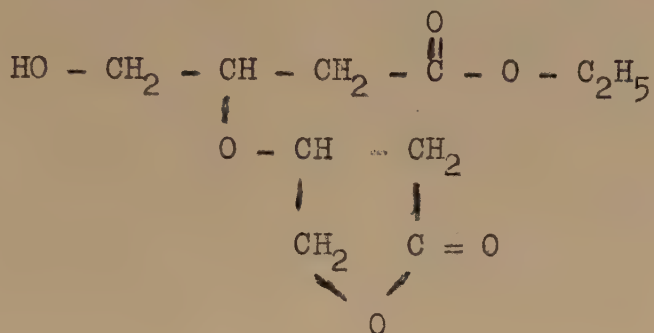
Par contre l'hydroxy ether-oxyde :



ne se coupe pas dans ces mêmes conditions. La coupure est favorisée, comme on l'a vu par la présence d'une double liaison en α de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène de l'ether-oxyde.

4 - ESSAI D'IDENTIFICATION D'UN ETHER-OXYDE

Dans le cours de nos travaux nous avons été amenés à étudier le dosage d'un ether-oxyde préparé par S. DUCHER (21) qui lui attribuait provisoirement la formule suivante :



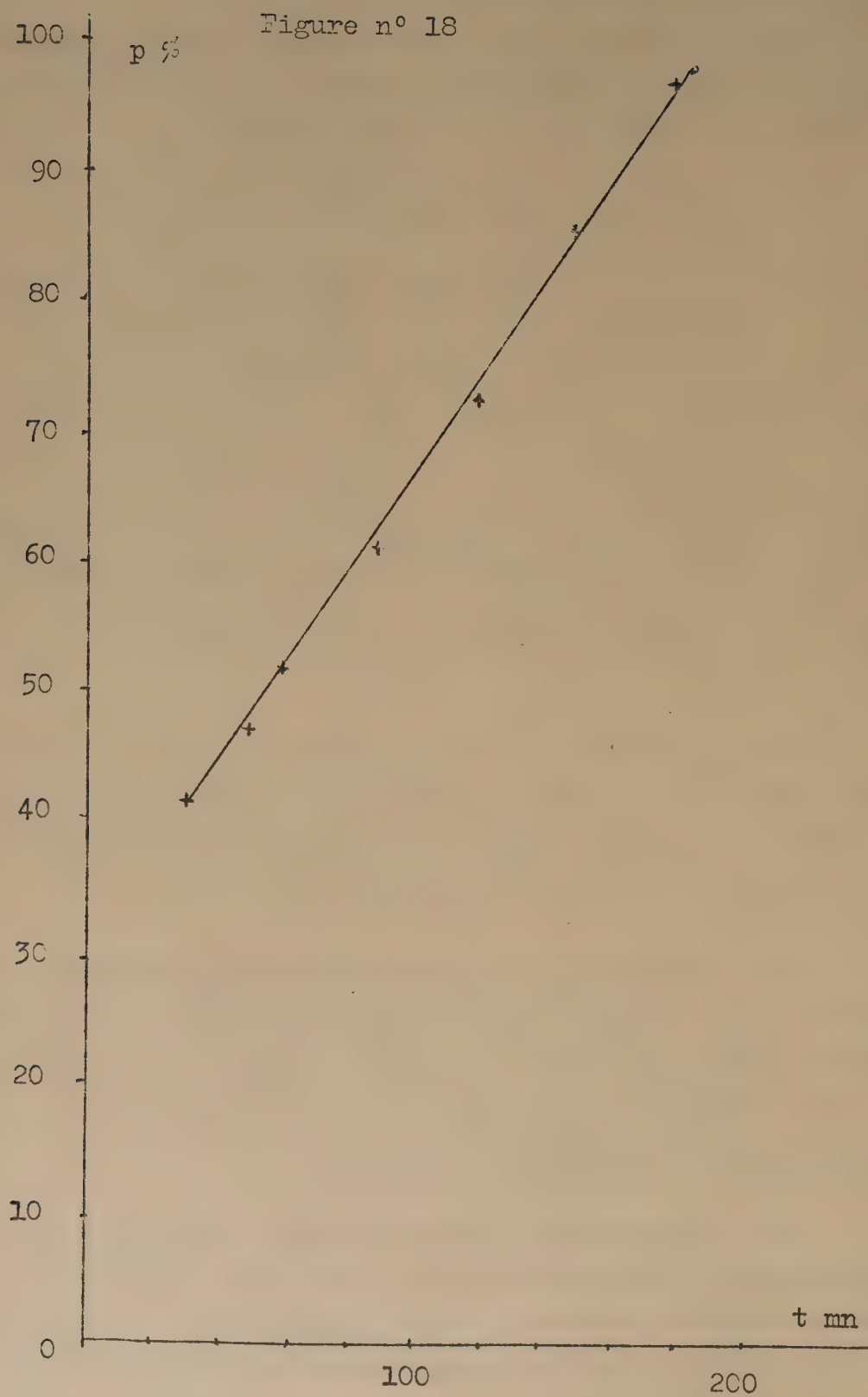
Nous avons ajouté à 0,238 g de ce produit 20 cm³ d'une solution à 0,1 g/l d'acide perchlorique et 52,4 g/l d'anhydride acétique dans l'acide acétique. Cet essai a eu lieu à 26°. A intervalles de temps déterminés nous avons dosé des prises d'essai de 1 cm³ du mélange.

Nous calculons les pourcentages de réaction en considérant qu'il faut deux molécules d'anhydride acétique pour une d'ether-oxyde : une pour l'estérification de la fonction alcool et une pour la coupure. Nous avons les résultats sur la courbe $p = f(t)$ (figure n° 18).

Nous voyons sur cette courbe que nous pourrions atteindre un pourcentage de réaction de 100 % au bout de cent quatre vingt dix minutes. Nous avons opéré un nouveau dosage sur un autre échantillon, mais nous n'avons pas atteint les 100 %. S. DUCHER nous a confirmé que ce dernier échantillon était moins pur que le précédent car c'était une tête de distillation.

Nous voyons ainsi par ces quelques exemples l'intérêt que présente cette méthode de coupure pour doser et identifier certains ethers-oxydes.

La coupure par l'anhydride acétique dans l'acide acétique en présence d'acide perchlorique plus précise quant au dosage que la coupure par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique



permet, grâce au solvant d'opérer avec peu de catalyseur à une température plus élevée ; elle permet de plus de doser quantitativement les éthers-oxydes le dosage ne tenant pas compte des réactions d'élimination.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons principalement étudié la cinétique de la coupure des éthers-oxydes par l'anhydride acétique avec et sans solvant en présence d'ions H^+ suivant le schéma :

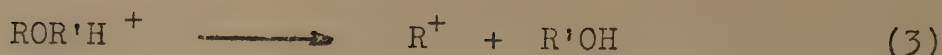


A condition qu'il ne se produise aucune réaction d'élimination, ces coupures permettent d'obtenir des esters acétiques à partir desquels on arrive facilement aux alcools correspondants, matières premières de nombreuses synthèses. On peut ainsi valoriser les éthers-oxydes généralement considérés comme peu réactifs.

Dans la coupure par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique nous avons été gênés par des vitesses initiales rapides. En ne tenant pas compte du début de la réaction nous avons pu, seulement par la méthode d'intégration, conclure que l'ordre de la réaction était deux : méthode un peu arbitraire puisqu'elle n'envisage que des ordres entiers.

On pourrait admettre la suite de réactions :





La réaction (3) serait une réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ que masquerait la réaction d'estérification de l'alcool $\text{R}'\text{OH}$ (5). Quand, dans le mélange de coupure, la concentration en acide acétique augmente, la vitesse de la réaction (6) doit être plus grande. Le rôle de cet acide acétique serait d'augmenter la concentration en acide sulfurique libre : l'expérience vérifie ce point particulier.

En opérant avec l'acide acétique comme solvant, l'étude cinétique de la coupure des éthers-oxydes par l'anhydride acétique en présence d'acide est simplifiée : nous avons pu déterminer l'ordre de la réaction par la méthode de Van't HOFF et la méthode d'intégration, cet ordre est encore voisin de deux.

Cette méthode de coupure plus intéressante que celle qui n'utilise pas de solvant, devrait permettre des études approfondies sur la coupure des éthers-oxydes bien que certains d'entre eux, tel que l'ether diéthylique, résistent à la coupure.

Nous nous sommes bornés à étudier la coupure de quelques éthers-oxydes en essayant d'expliquer l'influence des radicaux hydrocarbonés fixés à l'oxygène.

Enfin, dans la dernière partie de notre travail nous avons donné quelques applications.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - S.P. WALVEKAR, N.L. PHALNIKAR et B.V. BHIDE, J. indian chem. Soc., 1943, 131.
- (2) - BIROSEL, J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 1408.
- (3) - GHASWALLA et DONNAH, J. amer. chem. Soc., 1936, 1341.
- (4) - J.F. NORRIS et G.W. RIGBY, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 2088.
- (5) - Brevet allemand. BASF. BP 886.304, 13 août 1953.
- (6) - J. COLONGE et R. GAUMONT, Bull. Soc. Chim., 1959, 6, 939.
- (7) - R. PAUL, Bull. Soc. Chim., 1939, 6, 1132.
- (8) - CHITWOOD et FREURE, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 680.
- (9) - M.-Th. GENEIX, Contribution à l'étude de quelques époxydes terpéniques, (thèse I.D.), Clermont-Ferrand 1957.
- (10) - A. KERGMARD, M.-Th. GENEIX, J. PHILIBERT et R. de BOISSET de TORSIAC, Ind. Chim. Belge, 1959, Suppl. 2, 640.
- (11) - J.C. JUNGERS, Cinétique chimique appliquée, 1ère édition, Société des Editions Technip, Paris 1958, p. 110.
- (12) - Ibid. (11), p. 101.
- (13) - Ibid. (11), p. 111.
- (14) - SENDERENS, C.R., 1929, 188, 1073.
- (15) - T. ELLERINGTON et J.J. NICHOLLS, Analyst, G.B., 1957, 82, n° 973, 233.
- (16) - MIHIR NATH DAR, J. indian chem. Soc., 1957, 34, 248.
- (17) - G. PARRAVANO, Chim. Anal., 1953, 31, 13.
- (18) - J.B. CONANT, Organic Syntheses, John Wiley and Sons, New-York, 1929, 9, 12.
- (19) - TREIBS, Ber., 1937, 70, 589.
- (20) - J. PHILIBERT-BIGOU, Quelques synthèses en série périllique, (thèse I.D.), Clermont-Ferrand 1958.
- (21) - S. DUCHER, Travaux inédits, Clermont-Ferrand 1960.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

L'électrophorèse sur papier

Vu et Approuvé

Clermont-Ferrand, le 21 Fev 62

Le Doyen de la Faculté des Sciences

REMY

Vu et Permis d'Imprimer 22 Fev 1962

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand

LAPALUS

